F 1103

R REFERÁLVA

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 10
N° 1
Janvier 1965

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

Rev. Roumaine Chim.

10, 1–119 (1965), Bucarest

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

Collège de rédaction :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine; EM. BRATU, M. IONESCU et CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine, et Pr G. OSTROGOVICH.

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an.
Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134–135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.
Le prix d'un abonnement est de 120 lei.
Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction : 23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 10, N° 1 Janvier 1965

Page

ILIE G. MURGULESCU and TATIANA ONCESCU, Kinetics and mechanism of thermal decomposition of Mn(III) complex oxalates in solution . . . 3–16

P. SPACU, ILEANA ALBESCU und EUGENIA DRAGOMIR, Refraktometrisches Studium der Bildung der Yterbiumhalogenidkomplexe in wäßriger Lösung . . . 17–26

CLAUDE NICOLAU and EMILIAN ANGELESCU, Electron spin resonance investigations on soluble organometallic catalysts . . . 27–33 ✓

FLORICA POPEA, MARIA MAVRODIN, ELENA ANTONESCU und SYLVIA PLOŞTINARU, Physikalisch-chemisches Studium des Systems Uranylnitrat-Schleimsäure . . . 35–38

P. SPACU, FLORICA POPEA und CONSTANŢA TOHĂNEANU, Spektrophotometrisches und konduktometrisches Studium der Systeme: $UO_2^{2+}-CH_2ClCOO^-$; $UO_2^{2+}-CHCl_2COO^-$; $UO_2^{2+}-CCl_3COO^-$ . . . 39–46

P. SPACU, FLORICA POPEA und CONSTANŢA TOHĂNEANU, Spektrophotometrisches und konduktometrisches Studium des Systems $UO_2^{2+}-CH_2BrCOO^-$ . . . 47–51

P. SPACU, FLORICA POPEA und CONSTANŢA TOHĂNEANU, Spektrophotometrisches und konduktometrisches Studium des Systems $UO_2^{2+}-CH_2JCOO^-$ . . . 53–57

P. SPACU, FLORICA POPEA, C. LEPĂDATU und CONSTANŢA TOHĂNEANU, Der Induktiveffekt der Halogene auf die Beständigkeit in wäßriger Lösung der Uranylionenverbindungen mit einigen Halogenderivaten der Essigsäure . . . 59–65

CORIOLAN DRĂGULESCU und POLIXENIA COSTINESCU, Bestimmung von Gallium in Bauxiten mit Hilfe von Kristallviolett . . . 67–75 ✓

MARTA HRIHOROV, D. FELDMAN and CR. SIMIONESCU, Researches on acrylonitrile photopolymerization in the presence of some lanthanides 77–81 ✓

D. BÎRCĂ-GĂLĂŢEANU, C. CHIRIŢĂ, CĂTĂLINA DEMETRESCO et AL. MAVRODIN, La synthèse et l'étude spectroscopique dans l'infrarouge de la structure de nouveaux diarylsulfone-hydrazidones à effet antituberculeux . . . 83–95 ✓

FRANCISC HODOŞAN, ALEXANDRA POP-GOCAN and NICOLAE ŞERBAN, Synthesis starting from hyodesoxycholic acid . . . 97–101

SIMONA BĂDILESCU and ILIE BĂDILESCU, Hydrogen bonds. Part I. The infrared study of the strength of hydrogen bond in some polyhydroxyacetyl-benzenes . . . 103–108

Index du tome 9, 1964 . . . 109–119

Rev. Roumaine Chim.

10, 1–119 (1965), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 3–16 (1965)

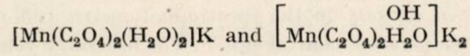
KINETICS AND MECHANISM OF THERMAL DECOMPOSITION OF Mn(III) COMPLEX OXALATES IN SOLUTION

ILIE G. MURGULESCU and TATIANA ONCESCU

Physical Chemistry Laboratory, Bucharest University,
Bd. Republicii 13

Received July 28, 1964

The thermal decomposition of some manganese (III) complex oxalates in solution have been studied. It was possible to put into evidence from kinetic data, the differences between the behaviour of the isomers of the diaquo complexes:



$$[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]K \text{ and } \left[\overset{OH}{Mn(C_2O_4)_2H_2O}\right]K_2$$

which present the *cis-trans* isomery. For $[Mn(C_2O_4)_3]K_3$, the solvent molecules participate in the decomposition reaction. All manganese (III) complex oxalates decompose after a unimolecular equation which admits a reaction mechanism with the formation of the $C_2O_4^-$ radical as intermediate product.

The decomposition reactions of manganese (III) complex oxalates have formed the object of numerous kinetic studies. Most of them referred to the complex tris-oxalato manganese (III), where the decomposition rate was studied both thermally and photochemically. The decomposition of the bis-oxalatodiaquo manganese (III) complex which has two isomer forms: *cis-trans* [1] has been less studied.

In this paper the results of thermal decomposition in aqueous solutions, at different temperatures of manganese (III) complex oxalates are given: $[Mn(C_2O_4)_3]K_3$, $\left[\overset{OH}{Mn(C_2O_4)_2H_2O}\right]K_2$ and $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]K$ *cis* and *trans* isomers. As in a previous paper [2] on the decomposition of cobalt (III) complex oxalates, the mechanism of the thermal decomposition of the above mentioned manganese (III) oxalates on the basis of kinetic data is studied.

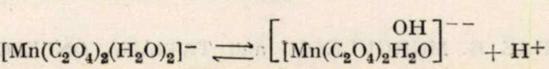
---

[1] T. Oncescu and V. Sahini, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **1**, 73 (1963).

[2] I. G. Murgulescu and T. Oncescu, *Z. phys. Chem.*, (*Leipzig*), **214**, 238 (1960).

EXPERIMENTAL

Two of the manganese (III) complex oxalates used were prepared after the current methods described in literature[3] and modified by us for bis-oxalates. The purity of compounds was checked by chemical analyses. The hydroxo-aquo salt could be obtained only in solution by shifting the equilibrium to the right :



$$[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^- \rightleftarrows \left[[Mn(C_2O_4)_2\overset{OH}{H_2O}] \right]^{--} + H^+ \qquad (A)$$

by alkalinising the solution.

In order to determine the concentration variation of the complex ion during the reaction, two methods were used : iodometric titration of manganese (III) oxalate and the spectrophotometric determination of the concentration of the manganese (III) complex from the solution. For the titration of manganese, either series of solution volumes were withdrawn from the thermostated reaction vessel by pipetting and rapidly quenched into a solution of KI (5%) and HCl (20%), or into a series of weighed complex samples diluted with the necessary amount of water, the mixture of KI and HCl was poured at various time intervals. The resulting iodine was titrated at room temperature as usual, with a 0.002 m solution of sodium thiosulphate in the presence of the starch.

The spectrophotometric measurements were carried out with a Zeiss V.S.U. 1 spectrophotometer, on the wave length : 450 mμ for the decomposition of the two isomers. The complex samples were weighed directly in the spectrophotometric cell, using a thermostated cell compartment capable of temperature control $\pm 0.3°$. The necessary volume of water was rapidly added at the same temperature from a thermostated buret and immediately stirred, so that the dissolution took place quickly. These operations were completed within 25 seconds. The spectrophotometrical method was applied in two ways. At temperatures at which the reaction rates are not especially fast, the extinctions were determined by the usual technique, compensating towards the solvent. At higher temperatures, at which the reaction evolved quickly, a photographical recording has been used. On this purpose, the thread of the electrometer from the spectrophotometer was projected on the slit of a photographic box actioned by a synchronic plant with adjustable speed. The position of the image of the thread for a nul luminous intensity ($I = 0$), was obtained by the obturation of the photoelectric cell of the spectrophotometer ; the position of the image for the initial intensity of light (I_0) was obtained by passing the light through the solvent cell.

The distance (l_0) between the two images ($\sim$ 6 cm) is proportional to the initial intensity of the light I_0 and equally, the intermediate distances l, registered during the reaction are respectively proportional to the intensities I of the light crossing the cell with manganese (III) complex solution. By considering the extinction definition :

$$\varepsilon = \log \frac{I_0}{I}$$

the following relation is obtained :

$$\varepsilon = \log \frac{l_0}{l}$$

which allows to determine the extinctions and deduce the manganese (III) complex concentration at any moment of the reaction.

---

[3] G. H. Cartledge and W. K. Erichs, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 2061 (1936).

In order to estimate easily the time, "abscissas" were recorded on the photographic paper, at equal time intervals, as images of the slit of the photographic box, by extinction for a very short time of the bulb of the spectrophotometer screen. The interval between two such "abscissas" could be subdivised subsequently on the photographic paper into smaller time intervals according to need. In figure 1, the photographical recording obtained at the decomposition of $\left[\begin{matrix}Mn(C_2O_4)_2(H_2O)\\(OH)\end{matrix}\right]^-$ ion at 59°, pH = 10 is rendered.

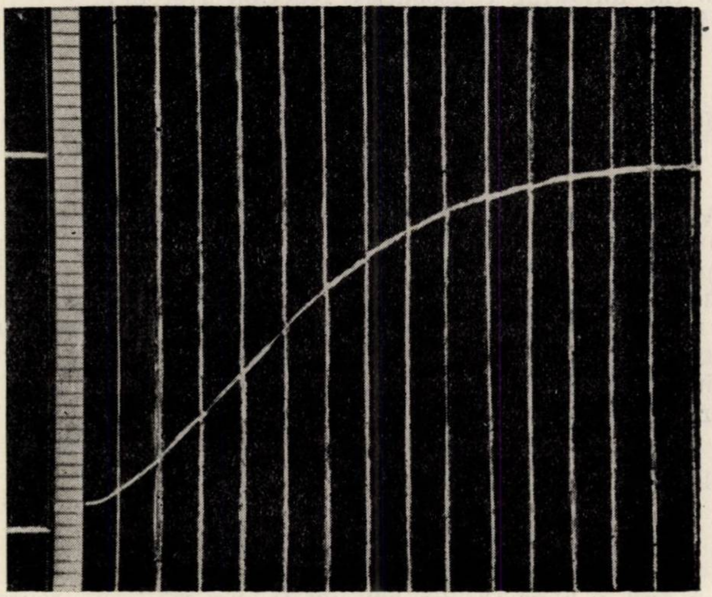


Fig. 1

RESULTS

$[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]K$ presents a simpler decomposition mechanism than that of the corresponding tris-oxalate complex. Therefore we will first present the decomposition reaction of the bis-oxalatodiaquo-ion.

Thermal decomposition of the $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ K *in solution*

The study of the thermal decomposition of the above mentioned complex, was effected in aqueous solutions of concentrations included between 0.0023 m – 0.0010 m.

At the dissolution in water of $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]K$ a sudden decrease of the pH value to 4 and an increase of the extinction of the solution take place. Therefore in order to study the thermal decomposition of this complex, its solution was prepared in aqueous solution of HNO_3 with pH equal to 4, value which is maintained practically constant during the dissolution of the complex. Under these conditions, reaction (A) is completely shifted to the left with the quantitative formation of $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ ion. The bis-oxalatodiaquo complex, representing the most advanced aquation stages of manganese (III) oxalates, will be decomposed without any water addition; the water molecules will take part only in the activation and disactivation process. As in the case of the corresponding cobalt complex [2] this decomposition can be referred to the following consecutive reaction system:

$$[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^- \xrightarrow{k_1} MnC_2O_4 + C_2O_4^- + 2H_2O \qquad (I)$$

$$\frac{[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^- + C_2O_4^- \overset{k_2}{\dashrightarrow} MnC_2O_4 + C_2O_4^- + 2CO_2 + 2H_2O}{2[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^- = 2Mn\ C_2O_4 + C_2O_4^{--} + 2CO_2 + 4H_2O} \qquad (II)$$

By the decomposition of cobalt (III) complex oxalates, the $C_2O_4^-$ radical has been put into evidence by Copstake and Uri [4] owing to their reducing properties. We too, by treating the diaquo salt solution in the same manner, with a $HgCl_2$ solution, the calomel is precipitated. This reduction nevertheless does not take place if the bis-oxalatodiaquo complex solution is maintained at a low temperature (below 0°) when the decomposition reaction is stopped, and therefore does not form the reducing radicals.

The concentration decrease of the diaquo complex is expressed by the equation:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a-x) + k_2(a-x)c_{ox^-} \qquad (1)$$

in which a and x have the known significance while c_{ox^-} represents the $C_2O_4^-$ radical concentration. The stationary-state approximation

$$\frac{dc_{ox^-}}{dt} = 0$$

leads to the simple equation:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = 2\,k_1(a-x).$$

This result could be reached as well directly by noticing that the total concentration decrease of diaquo-salt is twice bigger than that resulting from the unimolecular reaction. We obtain by integration:

$$k_1 = \frac{2.303}{2t}\log\frac{a}{a-x}\,. \qquad (2)$$

---

[4] T. B. Copestake and N. Uri, *Proc. Roy. Soc.*, A **228**, 252 (1955).

The experimental results confirm satisfactorily, the equation (2).*

In table 1 the data of the decomposition of the yellow diaquo-salt (*trans*) in solution are given.

Table 1

The unimolecular decomposition of $[Mn(C_2O_4)_2]K$ – ***trans*** **form** –

$a = 2.010^{-3}$ m/l; $d = 2$ cm; pH = 4.0; $T = 38°C$

t_s	ε	$k_s{}^{-1}$
0	0.585 (extrap.)	—
30	0.494	0.00272
60	0.417	282
90	0.344	296
120	0.281	306
150	0.236	303
180	0.193	308
210	0.162	306
240	0.134	307
270	0.112	306
300	0.094	304
330	0.080	301
360	0.066	303
390	0.054	306
420	0.049	295
450	0.039	303
		0.00300

The extinctions were determined by the above mentioned method of photographic recording. As it can be seen in table 1, the equation 2 maintains its validity up to the practically total decomposition of the initial diaquo-salt quantity.

In table 2, the rate constants obtained at various temperatures are given.

In the third column of table 2, the preexponential factors A (frequency factors) are given, deduced from the Arrhenius equation :

$$k = A\ e^{-E/RT}.$$

---

* The effect of the ionic strength on the rate constant at a given temperature is represented by the equation :

$$\ln \frac{k}{k_0} = z_A\, z_B\, A\sqrt{J}$$

in which,

$$A = \frac{8\,\pi\,N}{1000}\left[\left(\frac{e^2}{D\,k\,T}\right)^3\right]^{1/2}$$

For a unimolecular reaction (as in the case of this paper) $z_B = 0$ and the rate constant is not influenced by the ionic strength ; therefore it is not necessary to maintain constant the ionic strength during the reaction. For this reason our results agree with those of H. Taube [5] which worked his experiments at a constant ionic strength equal to 2.

[5] H. TAUBE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1216 (1948).

From the variation of the logarithm of the rate constant versus the reciprocal absolute temperature, we obtained an activation energy equal to 20.46 Kcal/mol.

Table 2

Kinetic data for the decomposition of $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]K$ — *trans* form

pH = 4

T °C	k_1, s^{-1}		log A
	obtained	calculated	
21°.5	0.000403	0.000447	11.772
30°.0	0.00112	0.00111	11.813
38°.0	0.00300	0.00274	11.883
49°.0	0.00708	0.00792	11.800
			11.817

In the third column, the rate constants calculated with the Arrhenius equation have equally been recorded, by using the medium preexponential factor given in the fourth column. The agreement between experimental and calculated values is satisfactory. Constant A, thus calculated is ten times smaller than the theoretical one, for which we find at 35°, after Herzfeld's formula [6]:

$$A = \frac{kT}{h} \qquad \log A = 12.801$$

and $\log A = 12.670$ after Moelwyn-Hughes [7]:

$$A = \frac{3\pi\eta r}{m}$$

in which $\eta = 8.94 . 10^{-3}$ and $r = 2.5$ Å.

Table 3

Kinetic data for the decomposition of $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]K$ — *cis* form

pH = 4

T°C	k_1 s^{-1}		log A
	found	calculated	
21.5	0.000355	0.000365	16.582
30.0	0.00128	0.00124	16.607
38.0	0.00370	0.00369	16.595
			media 16.594

The reaction belongs therefore to the so-called "slow" reactions.

The decomposition of the green $[Mn(C_2O_4)_2\,(H_2O)_2]K$ (*cis* form) in solution, takes place according to equation (2). In table 3, the results of these kinetic measurements are given. The calculated activation energy is 27.03 Kcal/mol. The value is near to the one found by Duke[8] (25.00 Kcal/mol), which is included between those calculated by us for the two isomers.

---

[6] K. Herzfeld, *Ann. Physik.*, **59**, 635 (1919).

[7] F. A. Moelwyn-Hughes, "The kinetics of Reactions in solution", Oxford 1950, p. **10**, 238.

The preexponential constant A is of a value of nearly 10^5 times higher than that of the *trans* isomer. The reaction is therefore quicker than the decomposition of the *trans* form. In figure 2 the variation of logarithms of the rate constants of the two forms, versus the "reciprocal values" of the temperatures is rendered.

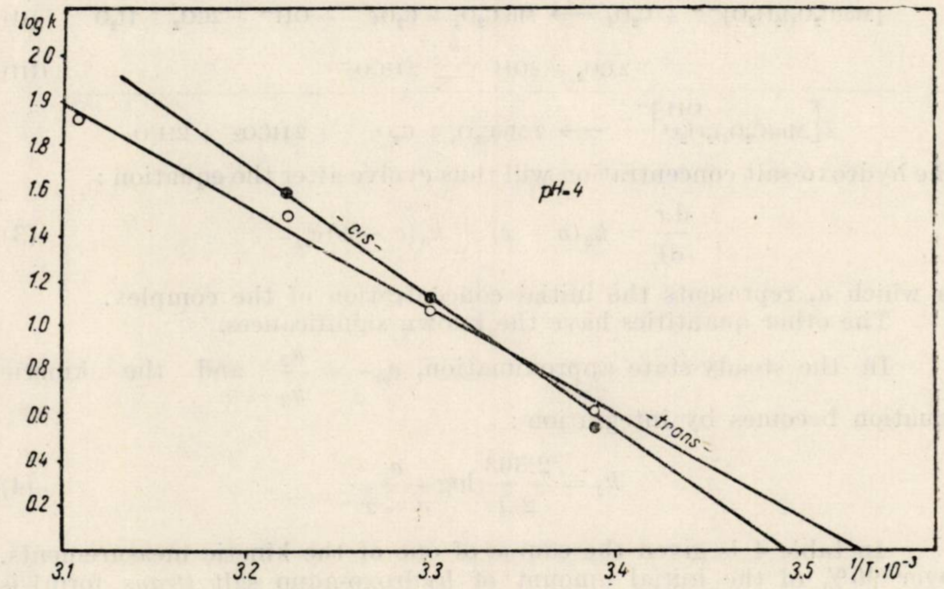


Fig. 2

Temperature dependence of rate constant for $[Mn(C_2O_4)_2\ (H_2O)_2]K$.

It is to be noticed that for temperatures below the room temperature (about 25°) the *cis* form is more *steady* while at higher temperatures the ratio of stability is inverse.

Thermal decomposition of $\left[Mn(C_2O_4)_2\overset{OH}{H_2O}\right]K_2$ *in solution*

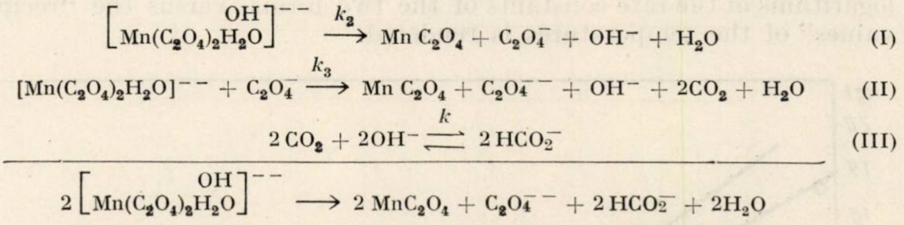
In solution, the $\left[Mn(C_2O_4)_2\overset{OH}{H_2O}\right]^{--}$ ion is easily obtained by displacing to the right the equilibrium (A). For kinetic measurements the diaquo complex has been dissolved in an aqueous solution of KOH, pH = 10. At the beginning, the extinction of the solution increases, while the pH decreases brusquely to 4.2. Subsequently the thermal decomposition of the formed hydroxo-aquo complex takes place.

---

[8] F. R. Duke, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2885 (1947).

The attempts to start from more alkaline solutions do not lead to any results, because the formed precipitate prevents the spectrophotometrical measurements.

The decomposition mechanism can be represented by the following system of reactions :



$$\begin{bmatrix} OH \\ Mn(C_2O_4)_2H_2O \end{bmatrix}^{--} \xrightarrow{k_2} Mn\,C_2O_4 + C_2O_4^- + OH^- + H_2O \qquad (I)$$

$$[Mn(C_2O_4)_2H_2O]^{--} + C_2O_4^- \xrightarrow{k_3} Mn\,C_2O_4 + C_2O_4^{--} + OH^- + 2CO_2 + H_2O \qquad (II)$$

$$2\,CO_2 + 2OH^- \overset{k}{\rightleftharpoons} 2\,HCO_2^- \qquad (III)$$

$$2\begin{bmatrix} OH \\ Mn(C_2O_4)_2H_2O \end{bmatrix}^{--} \longrightarrow 2\,MnC_2O_4 + C_2O_4^{--} + 2\,HCO_2^- + 2H_2O$$

The hydroxo-salt concentration will thus evolve after the equation :

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x) + k_3(a-x)\,c_{ox^-} \qquad (3)$$

in which a, represents the initial concentration of the complex.

The other quantities have the known significances.

In the steady-state approximation, $c_{ox^-} = \frac{k_2}{k_3}$ and the kinetic equation becomes by integration :

$$k_2 = \frac{2.303}{2\ t} \log \frac{a}{a-x} \cdot \qquad (4)$$

In table 4 is given the course of one of the kinetic measurements. Over 90% of the initial amount of hydroxo-aquo salt (*trans* form) is decomposed verifying equation (3).

Table 4

The unimolecular decomposition of $\begin{bmatrix} OH \\ Mn(C_2O_4)_2H_2O \end{bmatrix}K_2$ **— *trans* form —**
$a = 2 \,.\, 10^{-3}$ m/l; $\bar{d} = 2$ cm; pH = 10; $T = 67°C$

t_s	ε	$k_2\ s^{-1}$
60	1.096	—
90	0.741	0.00651
120	0.526	571
150	0.383	530
180	0.278	533
210	0.197	574
240	0.139	582
270	0.102	520
300	0.0732	558
		0.00565

In table 5 are given the values of rate constants obtained at various temperatures.

An activation energy equal to 15.51 Kcal/mol is obtained. The frequency factor A, calculated from the Arrhenius equation is noted in the last column; by using a *medium* value of this factor and the activation energy above obtained, the rate constants of the third column have been calculated. The factor A, resulting from experimental data is approximately 10^5 times smaller than the theoretical one. The decomposition of hydroxo-aquo complex is therefore a particularly "slow" reaction.

Table 5

Kinetic data for the decomposition of $\left[\mathrm{Mn(C_2O_4)_2\,\overset{OH}{(O_2H)}}\right]\mathrm{K_2}$ — *trans* **form** —
pH = 10

T°C	$k_2 s^{-1}$		log A
	found	calculated	
21.5	0.000154	0.000162	7.686
30	0.000374	0.000324	7.798
49°	0.00135	0.00151	7.688
59°	0.0290	0.00316	7.669
67°	0.00565	0.00554	7.691
			7.706

The *cis* form of the hydroxo-aquo salt decomposes in the same manner. In table 6 are given the results which characterize this thermal decomposition. The activation energy for the *cis* hydroxo-aquo salt is (17.84 Kcal/mol) somewhat higher than for the *trans* form. In table 6, the rate constants calculated with the Arrhenius equation are equally recorded; the agreement is satisfactory. The value of the frequency factor A, shows that the reaction is a little more rapid than for the *trans* form.

Table 6

Kinetic data for the decomposition of $\left[\mathrm{Mn(C_2O_4)_2\overset{OH}{H_2O}}\right]\mathrm{K_2}$— *cis* **form** —
pH = 10

T°C	$k_1\ s^{-1}$		log A
	found	calculated	
21.5	0.000187	0.000183	9.500
30	0.000441	0.000410	9.521
38	0.000875	0.000842	9.506
49.5	0.00225	0.00247	9.448
59.5	0.00537	0.00555	9.473
			9.490

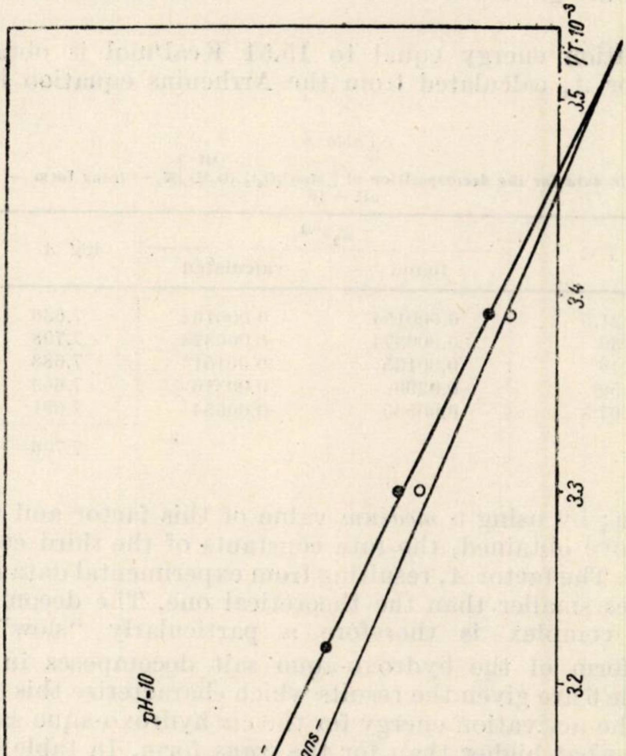
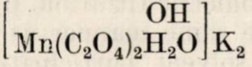


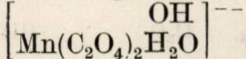
Fig. 3. — Temperature dependence of rate constant for $\left[\overset{\mathrm{OH}}{\mathrm{Mn(C_2O_4)_2(H_2O)}}\right]\mathrm{K_2}$

Figure 3 shows that the two straight lines representing the variation of logarithms of the rate constants versus the reverse of absolute temperature intersect only at low temperature (below 10°).

Solution containing a mixture of $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]K$ *and*



$$\left[\begin{array}{c} OH \\ Mn(C_2O_4)_2H_2O \end{array}\right]K_2$$

A mixture of diaquo and hydroxo-aquo salts is produced by dissolving in water the bis-oxalatediaquo complex, according to the reaction (A) ; at the beginning the extinction of the solution, also increases and the pH decreases to 4 ; the two present ions $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ and  $\left[\begin{array}{c} OH \\ Mn(C_2O_4)_2H_2O \end{array}\right]^{--}$ decompose, each after the respective chemical equation, forming a parallel reaction system. Under these conditions the extinction variations of the solution are due to the decreases of concentration of both complex ions..

Since the equilibrium constant of the reaction (A) is not accessible, while the extinction constants of the two ions are not sure, neither their initial concentrations nor the corresponding concentration decreases can be determined. Therefore a kinetic study including this system of parallel reactions cannot be achieved yet.

The experimental attempts have nevertheless shown that the extinction variations verify a kinetic equation of the first order. The rate constants obtained are close to the rate constant of the decomposition reaction of the hydroxo complex.

This is shown in table 7, where in the third column, the rate constant of the decomposition in water is calculated. At the same temperatures, the rate constants of the decomposition of the diaquo complex are approximately twice bigger. The above mentioned experimental data show that in this temperature range the equilibrium of reaction (A) is noticeably displaced to the right with the formation of hydroxo-aquo complex in a predominant proportion. Starting from the *cis* form we obtain results in the same manner.

Table 7

Comparison among the rate constants obtained at the decomposition of the $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ ion in water, acid and alkaline solution $a=2\ .10^{-3}$m/l (in diaquo complex)

T°C	$k_1\ s^{-1}$		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
11	—	0.0000617	—
21.5	0.000403	0.000202	0.000154
30	0.00112	0.000470	0.000374

Thermal decomposition of $[Mn(C_2O_4)_3]K_3$ *in solution*

The decomposition of $[Mn(C_2O_4)_3]K_3$ was studied in aqueous solution in the presence of $K_2C_2O_4$ in a concentration equal to 1.10^{-2} m/l. The concentration of the complex in the various stages of the reaction have been determined by the iodometric titration. By assuming that this decomposition takes place in the same manner as that of tris-oxalato cobalt (III) complex [2] with the solvent participation, the following reaction mechanism can be adopted:

$$[Mn(C_2O_4)_3]^{---} + H_2O \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} [Mn(C_2O_4)_2O_2CO_3H_2O]^{---} \tag{I}$$

$$[Mn(C_2O_4)_2OC_2O_3H_2O]^{---} \xrightarrow[k_2]{k_1} [Mn(C_2O_4)_2]^{--} + C_2O_4^{-} + H_2O \tag{II}$$

$$\begin{array}{c} [Mn(C_2O_4)_3]^{---} + C_2O_4^{-} \longrightarrow [Mn(C_2O_4)_2]^{--} + C_2O_4^{--} + 2CO_2 \\ \hline 2\,[Mn(C_2O_4)_3]^{---} \longrightarrow 2\,[Mn(C_2O_4)_2]^{--} + C_2O_4^{--} + 2CO_2 \end{array} \tag{III}$$

The diminution of the concentration of this complex can thus be given by the equation:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k(a-x)c_{H_2O} - k'c_A + k_2(a-x)\,c_{ox^-} \tag{5}$$

where c_A represents the concentration of the intermediate complex in which an oxalo group occupies a single coordinative position and c_{H_2O} the concentration of water. The same mechanism was proposed by K. V. Krishnamurty and G. M. Harris [9] for the aquation of trisoxalatochromium (III) ion. The other quantities have the known significances. The steady-state approximation:

$$\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t} = 0\ ; \qquad \frac{\mathrm{d}c_{ox^-}}{\mathrm{d}t} = 0$$

lead to the equation:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = 2k_1\frac{k}{k'+k_1}(a-x)\,c_{H_2O} = 2k_3(a-x)\,c_{H_2O}\,. \tag{6}$$

By integration, it results:

$$k_3 = \frac{2.303}{2c_{H_2O}t}\log\frac{a}{a-x}\cdot \tag{7}$$

Since the water concentration remains practically constant during the reaction, a final kinetic equation is obtained characteristic for a pseudo-unimolecular reaction:

$$k_0 = 2\,k_3\,c_{H_2O} = \frac{2.303}{t}\log\frac{a}{a-x}\cdot \tag{8}$$

---

[9] K. V. Krishnamurty and G. M. Harris, *J. Phys. Chem.*, **64**, 346 (1960).

As results from equation (6) and (8), the k_3 constant as well as the k_0 constant, has a complex significance. In table 8 the course of a kinetic determination is transcribed. In the second column the volumes of the solution of $Na_2S_2O_3$ used at the titration of the manganese (III) complex existing in the solution, are given.

Table 8

The pseudo unimolecular decomposition of $[Mn(C_2O_4)_3]\ K_3$

$a = 2.10^{-3}$ m/l; $c_{H_2O} = 0.0554$; $T = 20°C$

t, s	v, cm^3	k_3 mol^{-1} cm^3 s^{-1}
300	11.200	—
900	8.840.	0.000357
1 800	6.305	0.000346
2 700	4.500	0.000343
3 600	3.210	0.000343
4 500	2.240	0.000346
		0.000347

The concentration of water was deduced from density d, using the formula :

$$c_{H_2O} = \frac{1000\ \mathrm{d}}{18 \cdot 01}\ \mathrm{m/l} = \frac{\mathrm{d}}{18 \cdot 01}\ \mathrm{m/cm^3}.$$

The data, in table 8 show that over 90% the manganese (III) complex, decomposes verifying equation (7).

In table 9 are given the results obtained at several temperatures. In the second column the k_0 constants are also given. These are close to the values obtained by Furlani and Ciana [10] at the polarographic study of the thermal decomposition of $[Mn(C_2O_4)_3]Na_3$.

Table 9

Kinetic data for the decomposition of $[Mn(C_2O_4)_3]\ K_3\ a = 2.10^{-3}$. m/l

T°C	k_0 min^{-1}	k_3 mol^{-1} cm^3 s^{-1} found	k_3 mol^{-1} cm^3 s^{-1} calculated	log A
0	0.00120	0.000181	0.000188	14.241
10	0.00533	0.000802	0.000817	14.251
20	0.0231	0.00347	0.00317	14.298
30	0.0726	0.0110	0.0114	14.244
				14.259

From the data presented in the table 9 is deduced an activation energy of 22.49 Kcal/mol. By using this value and the average value of the frequency factor the kinetic constants in column 4 have been calculated. The agreement between the experimentally found values and the calculated ones is satisfactory. The activation energy is much higher than that estimated by Gosh and Kappana[11] only from two rate constants obtained at the temperature of 16° and 26° (13.00 Kcal/mol) but close to that found by Taube[5] (22.2 Kcal/mol). Assuming that the second reaction of the simultaneous reaction system above mentioned, is a slow reaction, its rate constant k_1 may be neglected in regard of k' and the equation (8) yields :

---

[10] C. Furlani and A. Ciana, *Ann. Chim. (Ital.)*, **47**, 1081 (1957).

$$k_0 \sim Kk_1$$

where $K = \frac{k}{k'}$ is the equilibrium constant of the first reaction of the above supposed kinetic mechanism.

The rate constant k_0 represents therefore approximately, the product between the rate constant of the slow reaction and the equilibrium constant of the aquation reaction of the tris-oxalato-manganese (III) complex. Owing to the complex significance of the k_0 and k_3 constants, a theoretical argument about the frequency factor A is not indicated.

Table 10

Compounds	E_{Kcal}	log A
$[\mathrm{Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2}]^-$	18.40	9.417
$[\mathrm{Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2}]^-$ *trans*	20.46	11.631
$[\mathrm{Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2}]^-$ *cis*	27.02	16.955
$\left[\mathrm{Co\,(C_2O_4)_2}\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{H_2O}\end{matrix}\right]^{--}$	18.61	9.347
$\left[\mathrm{Mn\,(C_2O_4)_2}\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{H_2O}\end{matrix}\right]^{--}$ *trans*	15.51	7.706
$\left[\mathrm{Mn(C_2O_4)_2}\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{H_2O}\end{matrix}\right]^{--}$ *cis*	17.84	9.490
$[\mathrm{Co(C_2O_4)_3}]^{---}$	30.85	17.097
$[\mathrm{Mn(C_2O_4)_3}]^{---}$	22.49	14.286

In conclusion, in order to facilitate the comparison from a kinetic point of view of the manganese (III) complex oxalates with those of cobalt (III) ones, we give in table 10 the activation energies and frequency factors of the corresponding reactions of thermal decomposition. It is to be noted that while for diaquo and hydroxo-aquo cobalt salts, the kinetic parameters are very close, they become very different for the corresponding manganese (III) compounds.

This fact can be reported to the difference of the decomposition mechanism of the cobalt and manganese hydroxo-aquo salts.

For the first[2] the kinetic parameters (E, A) have a complex significance, which may contribute to the displacement of their values from the steadiness noticed to manganese (III) oxalates.

---

[11] J. C. Gosh and A. N. Kappana, *Chem. Zentr.*, **1926**, 2144.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 17–26 (1965)

REFRAKTOMETRISCHES STUDIUM DER BILDUNG DER YTERBIUMHALOGENIDKOMPLEXE IN WÄSSRIGER LÖSUNG

P. SPACU, ILEANA ALBESCU und EUGENIA DRAGOMIR

Abteilung Chemie der Lanthaniden und Aktiniden,
Forschungszentrum für anorganische Chemie, Akademie der RVR
Bukarest, Spl. Independenţei 89

Eingegangen am 15. Juli 1964

In vorliegender Arbeit untersuchten wir in konzentrierten wäßrigen Lösungen an Hand der refraktometrischen Methode, unter Anwendung der Methode der kontinuierlichen Veränderungen und der der „molar ratio" die Systeme vom Typus $YbX_3-Me^I X$, worin X = Cl, Br und Me^I = Na, K. In der Chloridreihe sind die beständigsten Verbindungen diejenigen vom Typus $Me^I [YbCl_4]$ wo Me^I = Na, K und weniger beständig sind die Verbindungen $K_2[YbCl_5)$ und $K_3[YbCl_6]$. Für die] Bromide konnte in 0,5 mol-Lösung keinerlei Verbindung höherer Ordnung erhalten werden. Es war theoretisch vorauszusehen, daß die Bromide weniger beständig sind und durch diese Methode konnten sie auch nicht nachgewiesen werden.

Im Verfolg der Forschungen über die Bildungsmöglichkeiten und die Beständigkeit der Komplexione der Seltenen Erden in konzentrierten äwßrigen Lösungen, bringen wir in vorliegender Arbeit unsere Ergebnisse im refraktometrischen Studium der Systeme vom Typus :

$$YbX_3 - Me^I X, \text{ wo } X = Cl, Br \text{ und } Me^I = Na, K.$$

Wie bereits in einigen vorhergehenden Arbeiten gezeigt,[1] arbeiteten wir in den gleichen Bedingungen in Äquimolekularlösungen unter Anwendung der Methode der kontinuierlichen Variationen und in unäquimolekularen Lösungen, unter Anwendung der Methode der „molar ratio".

Die Versuchsdaten der erforschten Systeme sind in folgenden Tabellen und Abbildungen wiedergegeben.

---

[1] P. Spacu, I. Albescu und Eug. Dragomir, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **10**, 97 (1962) ; **10**, 345 (1962) ; **11**, 267, 277 (1963) ; **11**, 373 (1963).

Tabelle 1

Versuchsdaten für $YbCl_3$ in Wasser

Lfd. Nr.	Konz. %	n_D^{20}	Lfd. Nr.	Konz. %	n_D^{20}
1	4,593	1,34047	9	21,051	1,37246
2	6,317	1,34346	10	23,520	1,37807
3	8,356	1,34708	11	26,391	1,38476
4	10,488	1,35102	12	27,513	1,38754
5	12,780	1,35533	13	28,155	1,38935
6	14,878	1,35952	14	28,280	1,38967
7	16,566	1,36294	15	28,679	1,39076
8	19,871	1,37000	16	31,120	1,39690

$Bi_{YbCl_3} = 1,451 \cdot 10^{-5}$

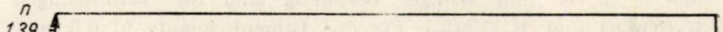


Abb. 1. – Variationskurve des Brechungsexponenten in Abhängigkeit von der Konzentration der wäßrigen $YbCl_3$-Lösungen.

Tabelle 2

Versuchsdaten für die äquimolekulare Mischlösung $YbCl_3 + NaCl$
1,011 m + 1,004 m

$YbCl_3$ $c_1 = 28{,}280\% d_1 = 1{,}34636$ $Bi_1 = 1{,}451 \,.\, 10^{-5}$ $Rm_1 = 27{,}91$
$NaCl$ $c_2 = 5{,}871\% d_2$ $1{,}04049$ $Bi_2 = 0{,}1774 \,.\, 10^{-5}$ $Rm_2 = 9{,}20$

Lfd. Nr.	x $YbCl_3$	y NaCl	n_D^{20}	n_t	$\Delta \,.\, 10^{-5}$
1	—	NaCl	1,34301	—	0
1	1,0	9,0	1,34787	1,34790	+ 3
2	1,5	8,5	1,35024	1,35028	+ 4
3	2,0	8,0	1,35266	1,35277	+11
4	2,5	7,5	1,35504	1,35520	+16
5	3,0	7,0	1,35740	1,35762	+22
6	3,5	6,5	1,35981	1,36003	+22
7	4,0	6,0	1,36212	1,36241	+29
8	4,5	5,5	1,36448	1,36479	+31
9	5,0	5,0	1,36679	1,36714	+35
10	5,5	4,5	1,36920	1,36949	+29
11	6,0	4,0	1,37154	1,37181	+27
12	6,5	3,5	1,37381	1,37411	+30
13	7,0	3,0	1,37611	1,37641	+30
14	7,5	2,5	1,37836	1,37866	+30
15	8,0	2,0	1,38063	1,38091	+28
16	8,5	1,5	1,38295	1,38320	+25
	$YbCl_3$	—	1,38967	—	0

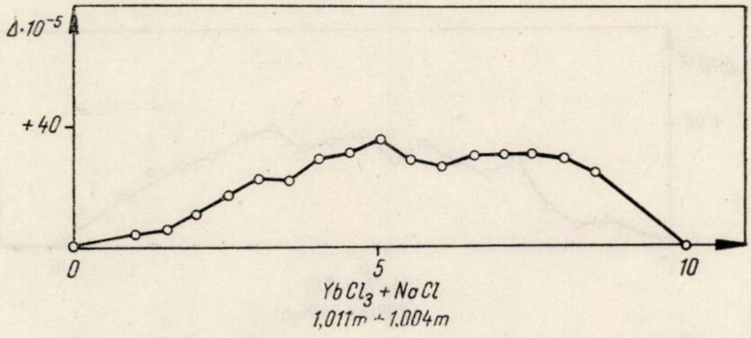


Abb. 2. — Kurve des äquimolekularen Systems $YbCl_3 + NaCl$.

Aus diesen Abweichungen ist eindeutig auf $Na[YbCl_4]$ zu schließen, entsprechend dem Verhältnis 1 : 1, das erwartungsgemäß am beständigsten ist.

Die kleinen Unterschiedwerte zwischen den Abweichungen, entsprechend den Verhältnissen 1: 2 und 1: 3 deuten auf geringe Beständigkeit der Verbindungen $Na_2\,[YbCl_5]$ und $Na_3[YbCl_6]$.

Tabelle 3

Versuchsdaten für die äquimolekulare Mischlösung $YbCl_3$ + KCl
1,008 m + 1,004 m

$YbCl_3$ $c_1 = 28{,}155\%$ $d_1 = 1{,}34123$ $Bi_1 = 1{,}451 \,.\, 10^{-5}$ $Rm_1 = 28{,}32$
KCl $c_2 = 7{,}489\%$ $d_2 = 1{,}04700$ $Bi_2 = 0{,}254 \,.\, 10^{-5}$ $Rm_2 = 11{,}23$

Lfd. Nr.	x $YbCl_3$	y KCl	n_D^{20}	n_t	$\Delta \,.\, 10^{-5}$
	—	KCl	1,34294	—	0
1	1,0	9,0	1,34777	1,34784	+ 7
2	1,5	8,5	1,35022	1,35028	+ 6
3	2,0	8,0	1,35260	1,35271	+11
4	2,5	7,5	1,35486	1,35513	+27
5	3,0	7,0	1,35731	1,35754	+23
6	3,5	6,5	1,35967	1,35994	+27
7	4,0	6,0	1,36199	1,36231	+32
8	4,5	5,5	1,36440	1,36468	+28
9	5,0	5,0	1,36666	1,36702	+36
10	5,5	4,5	1,36901	1,36935	+34
11	6,0	4,0	1,37133	1,37165	+32
12	6,5	3,5	1,37355	1,37393	+38
13	7,0	3,0	1,37584	1,37620	+36
14	7,5	2,5	1,37815	1,37844	+29
15	8,0	2,0	1,38041	1,38067	+26
16	8,5	1,5	1,38263	1,38287	+24
17	9,0	1,0	1,38489	1,38505	+16
	$YbCl_3$	—	1,38935	—	0

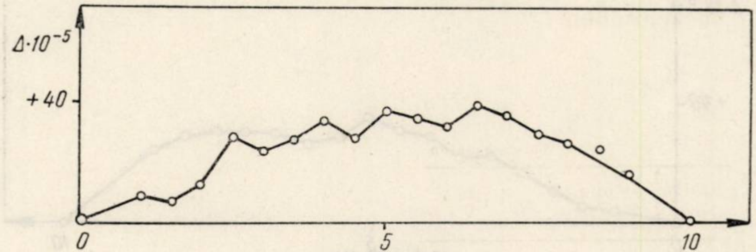


Abb. 3. – Kurve des äquimolekularen Systems $YbCl_3$ + KCl.

Die Abweichungskurve weist auf 3 Verbindungen in der Lösung $K_3[YbCl_6]$; $K_2[YbCl_5]$ und $K[YbCl_4]$.

Die Höchstabweichung für die beständigste Verbindung $K[YbCl_4]$ entspricht dem Verhältnis 1 : 1.

Die Verbindungen $K_2[YbCl_5]$ und $K_3[YbCl_6]$ sind weniger stabil; für Verbindung $K_2[YbCl_5]$ ist das entsprechende Maximum verschoben.

Tabelle 4

Versuchsdaten für die Mischlösung
$YbCl_3$ + KCl
1,008 m + 2,004 m

$YbCl_3$ $c_1 = 28{,}155\%$ $d_1 = 1{,}34123$ $Rm_1 = 28{,}32$
KCl $c_2 = 14{,}946\%$ $d_2 = 1{,}09727$ $Rm_2 = 11{,}26$

Lfd. Nr.	x $YbCl_3$	y KCl	w H_2O	20^0 n_D	n_t	$\Delta \cdot 10^{-5}$	$\frac{ym_2}{xm_1}$
	—	KCl	—	1,35320	—	0	
1	4	0,5	20,5	1,34285	1,34470	+185	1 : 0,248
2	4	1,0	20,0	1,34331	1,34510	+179	1 : 0,497
3	4	1,5	19,5	1,34377	1,34550	+173	1 : 0,745
4	4	2,0	19,0	1,34414	1,34590	+176	1 : 0,994
5	4	2,5	18,5	1,34457	1,34630	+173	1 : 1,242
6	4	3,0	18,0	1,34496	1,34669	+173	1 : 1,491
7	4	3,5	17,5	1,34538	1,34709	+171	1 : 1,739
8	4	4,0	17,0	1,34579	1,34748	+169	1 : 1,988
9	4	4,5	16,5	1,34620	1,34787	+167	1 : 2,236
10	4	5,0	16,0	1,34661	1,34826	+165	1 : 2,485
11	4	5,5	15,5	1,34705	1,34865	+160	1 : 2,734
12	4	6,0	15,0	1,34739	1,34904	+165	1 : 2,982
13	4	6,5	14,5	1,34783	1,34942	+159	1 : 3,231
14	4	7,0	14,0	1,34824	1,34981	+157	1 : 3,479
15	4	7,5	13,5	1,34866	1,35019	+153	1 : 3,727
16	4	8,0	13,0	1,34903	1,35057	+154	1 : 3,976
17	4	8,5	12,5	1,34945	1,35097	+152	1 : 4,224
18	4	9,0	12,0	1,34987	1,35133	+146	1 : 4,473
	$YbCl_3$	—	—	1,38935	—	0	

Aus den Versuchsdaten ist auf die Verbindungen $K[YbCl_4]$ und $K_3[YbCl_6]$ zu schließen.

Tabelle 5

Versuchsdaten für $YbBr_3$ in Wasser

Lfd. Nr.	Konz. %	n_D^{20}	Lfd. Nr.	Konz. %	n_D^{20}
1	2,930	1,33696	10	20,420	1,36647
2	4,853	1,33985	11	20,680	1,36730
3	9,221	1,34661	12	21,344	1,36810
4	11,927	1,35133	13	23,032	1,37194
5	14,874	1,35646	14	24,660	1,37534
6	16,217	1,35871	15	25,119	1,37667
7	17,652	1,36142	16	26,877	1,38043
8	19,108	1,36411	17	27,284	1,38113
9	19,505	1,36495	18	32,130	1,39248

$Bi_{YbBr3} = 1{,}452 \cdot 10^{-5}$

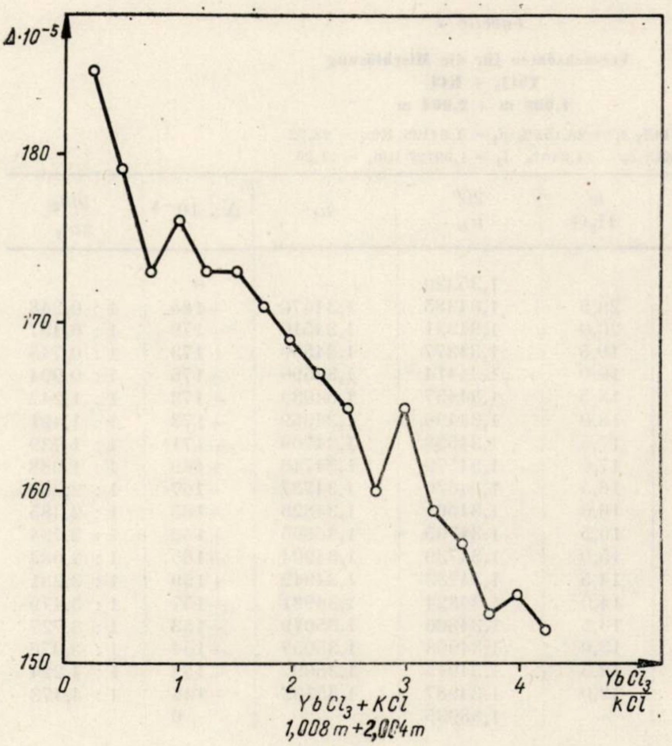


Abb. 4. — Kurve des nichtäquimolekularen Systems $YbCl_3 + KCl$.

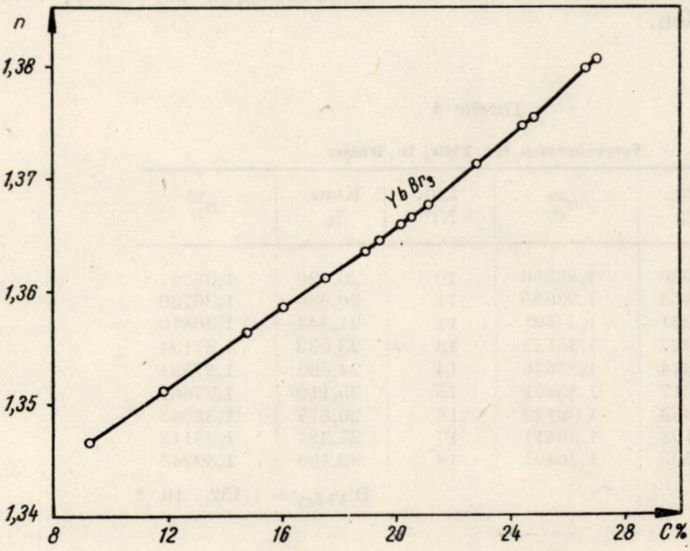


Abb. 5. – Variationskurve des Brechungsexponenten in Abhängigkeit von der Konzentration der wäßrigen $YbBr_3$ - Lösungen.

Tabelle 6

Versuchsdaten für die äquimolekulare Mischlösung $YbBr_3$ + NaBr
0,495 m + 0,481 m

$YbBr_3$ $c_1 = 20{,}42\%$ $d_1 = 1{,}22413$ $Bi_1 = 1{,}452 \,.\, 10^{-5}$ $Rm_1 = 39{,}08$
NaBr $c_2 = 4{,}95\%$ $d_2 = 1{,}03687$ $Bi_2 = 0{,}7445 \,.\, 10^{-5}$ $Rm_2 = 12{,}97$

Lfd. Nr.	x $YbBr_3$	y NaCl	n_D^{20}	n_t	$\Delta \,.\, 10^{-5}$
	—	NaBr	1,33963	—	0
1	1,0	9,0	1,34238	1,34233	−5
2	1,5	8,5	1,34376	1,34369	−7
3	2,0	8,0	1,34508	1,34504	−4
4	2,5	7,5	1,34642	1,34640	−2
5	3,0	7,0	1,34781	1,34775	−6
6	3,5	6,5	1,34914	1,34911	−3
7	4,0	6,0	1,35048	1,35046	−2
8	4,5	5,5	1,35181	1,35182	+1
9	5,0	5,0	1,35322	1,35316	−6
10	5,5	4,5	1,35451	1,35452	+1
11	6,0	4,0	1,35591	1,35585	−6
12	6,5	3,5	1,35722	1,35720	−2
13	7,0	3,0	1,35848	1,35854	+6
14	7,5	2,5	1,35985	1,35987	+2
15	8,0	2,0	1,36124	1,36120	−4
16	8,5	1,5	1,36248	1,36253	+5
17	9,0	1,0	1,36383	1,36384	+1
	$YbBr_3$	—	1,36647	—	0

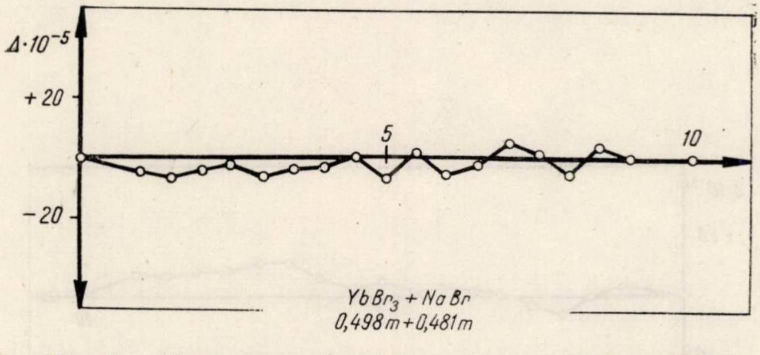


Abb. 6. – Kurve des äquimolekularen Systems $YbBr_3$ + NaBr.

Die Abweichungskurve verläuft auf beiden Seiten der Abszissenachse, weil die Abweichungswerte sehr gering sind, woraus zu schließen ist, daß sich in diesem System keine beständige Verbindung bildet.

Tabelle 7

Versuchsdaten für die äquimolekulare Mischlösung $YbBr_3$ + KBr

0,501 m + 0,497 m

$YbBr_3$ $c_1 = 20{,}680\%$ $d_1 = 1{,}23023$ $Bi_1 = 1{,}452 \,.\, 10^{-5}$ $Rm_1 = 38{,}57$
KBr $c_2 = 5{,}916\%$ $d_2 = 1{,}04195$ $Bi_2 = 0{,}603 \,.\, 10^{-5}$ $Rm_2 = 14{,}65$

Lfd. Nr.	x $YbBr_3$	y KBr	n_D^{20}	n_t	$\Delta \,.\, 10^{-5}$
	—	KBr	1,33991	—	0
1	1,0	9,0	1,34267	1,34269	+ 2
2	1,5	8,5	1,34408	1,34407	— 1
3	2,0	8,0	1,34553	1,34546	— 7
4	2,5	7,5	1,34687	1,34685	— 2
5	3,0	7,0	1,34824	1,34824	0
6	3,5	6,5	1,34962	1,34963	+ 1
7	4,0	6,0	1,35099	1,35101	+ 2
8	4,5	5,5	1,35238	1,35239	+ 1
9	5,0	5,0	1,35373	1,35377	+ 4
10	5,5	4,5	1,35512	1,35514	+ 2
11	6,0	4,0	1,35646	1,35651	+ 5
12	6,5	3,5	1,35776	1,35787	+11
13	7,0	3,0	1,35913	1,35924	+11
14	7,5	2,5	1,36049	1,36058	+ 9
15	8,0	2,0	1,36188	1,36195	+ 7
16	8,5	1,5	1,36322	1,36329	+ 7
17	9,0	1,0	1,36457	1,36463	+ 6
	$YbBr_3$	—	1,36730	—	0

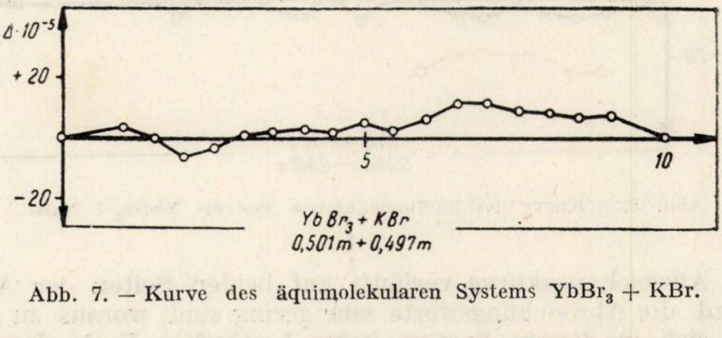


Abb. 7. — Kurve des äquimolekularen Systems $YbBr_3$ + KBr.

Auch in diesem System bildet sich keine beständige Verbindung.

Tabelle 8

Versuchsdaten für die Mischlösung
$YbBr_3 + KBr$
0,501m + 1,002m

$YbBr_3$ $c_1 = 20{,}680\%$ $d_1 = 1{,}23023$ $Rm_1 = 38{,}57$
KBr $c_2 = 11{,}934\%$ $d_2 = 1{,}08920$ $Rm_2 = 14{,}95$

Lfd. Nr.	x $YbBr_3$	y KBr	w H_2O	n_D^{20}	n_t	$\Delta.10^{-5}$	$ym2$ xml
	—	KBr	—	1,34760	—	0	
1	4	0,5	20,5	1,33876	1,33963	+87	1 : 0,25
2	4	1,0	20,0	1,33906	1,33993	+87	1 : 0,50
3	4	1,5	19,5	1,33935	1,34023	+88	1 : 0,75
4	4	2,0	19,0	1,33965	1,34053	+88	1 : 1,00
5	4	2,5	18,5	1,33994	1,34082	+88	1 : 1,25
6	4	3,0	18,0	1,34024	1,34112	+88	1 : 1,50
7	4	3,5	17,5	1,34054	1,34141	+87	1 : 1,75
8	4	4,0	17,0	1,34085	1,34171	+86	1 : 2,00
9	4	4,5	16,5	1,34113	1,34200	+87	1 : 2,25
10	4	5,0	16,0	1,34142	1,34229	+87	1 : 2,50
11	4	5,5	15,5	1,34172	1,34258	+86	1 : 2,75
12	4	6,0	15,0	1,34201	1,34287	+86	1 : 3,00
13	4	6,5	14,5	1,34228	1,34314	+86	1 : 3,25
14	4	7,0	14,0	1,34259	1,34344	+85	1 : 3,50
15	4	7,5	13,5	1,34289	1,34373	+84	1 : 3,75
16	4	8,0	13,0	1,34316	1,34400	+84	1 : 4,00
17	4	8,5	12,5	1,34346	1,34429	+83	1 : 4,25
18	4	9,0	12,0	1,34376	1,34458	+82	1 : 4,50
	$YbBr_3$	—	—	1,36730	—	0	

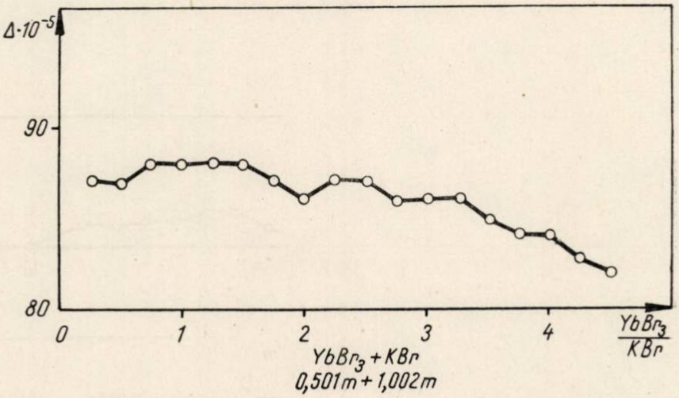


Abb. 8. — Kurve des nichtäquimolekularen Systems $YbBr_3 + KBr$.

Die Versuchsdaten die an Hand der Methode der „molar ratio" für Mischlösungen erhalten wurden, stimmen mit denjenigen überein die für äquimolekulare Mischlösungen mit der Methode der kontinuierlichen Variationen erhalten wurden.

In diesem Fall ist die Kurve der Abweichungen fast geradlinig und das Abweichungsgebiet ist sehr gering, woraus zu schließen ist, daß keine Verbindung höherer Ordnung entsteht.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

1. Das refraktometrische Studium der Systeme vom Typus $YbCl_3$ — Me^ICl wo $Me^I = Na, K$ beweist, daß in konzentrierten wäßrigen Lösungen die beständigsten Verbindungen diejenigen vom Typus: $Me^I[YbCl_4]$ sind, und daß die Verbindungen vom Typus $Me^I_2[YbCl_5]$ und $Me^I_3[YbCl_6]$ weniger beständig sind.

2. Für die Bromide wurde durch diese Methode keine höhere Natriumverbindung nachgewiesen, woraus auf eine sehr kleine Beständigkeit dieser Verbindungen in wäßrigen Lösungen zu schließen ist.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 27 – 33 (1965)

ELECTRON SPIN RESONANCE INVESTIGATIONS ON SOLUBLE ORGANOMETALLIC CATALYSTS

CLAUDE NICOLAU and EMILIAN ANGELESCU

Institute of Petroleum, Gas and Geology, and the Bucharest University

Received August 28, 1964

ESR measurements have been performed on $Ti(OBu)_4$. $AlEt_2Cl$ (I), VO (Acetylacetonate)$_2$ $AlEt_2Cl$ (II), Cr(Acetylacetonate)$_3$, $AlEt_2Cl$, Co(Acetylacetonate)$_3$; $AlEt_2Cl$ (IV) in toluenic and benzenic solutions. The spectra obtained with the systems I and II showed well resolved hyperfine structure, which gave information concerning the electronic structure of the active catalysts. The variation in the molar ratio of the two components in the system lead to the modification of the ESR spectra recorded. The results are discussed.

The discovery made by Ziegler, according to which ethylene can be polymerized at low pressure under the influence of a catalytic mixture formed by a transitional metal halide (e.g. $TiCl_4$), and the alkylic derivative of a very electropositive metal (e.g. $AlEt_3$) opened up a completely new field in catalytic chemistry.

However, rather few studies are reported in literature, referring to the nature of the catalytic complex resulting from the interaction of the two components mentioned, and on the reaction mechanism underlying every stereospecific polymerization reaction.

According to recent investigations, olefin is coordinated with the organo-titanic compound, giving a π – complex.

Based upon qualitative considerations, the binding between the olefin, and the orbitals of the transitional metal in the catalytic complex may be schematically represented as shown below (fig. 1).

The mechanism of the growth reaction of the polymeric chain is assumed to consist of the interpolation of the olefin molecule between the transitional metal, and an alkyl group.

Investigations on the stereospecific catalytic systems of the soluble type, formed by an alkyl-aluminium interacting with a derivative of a transitional metal of a different type from the halide are rather scarce. Polymerizations progressing in the presence of such catalysts seem to occur, to all appearances, in homogeneous media; therefore, the inner mechanism of the polymerization reaction may be rather a controversial matter.

★

We have focussed our attention on the catalytic system $(C_4H_9O)_4Ti$: $AlCl(C_2H_5)_2$, since it was rather extensively used in the stereospecific polymerization of hydrocarbons.[1, 2]

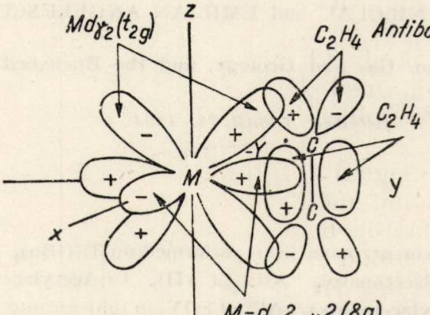


Fig. 1. — Schematic representation of the binding between olefin and the transitional metal in the catalytic comlpex.

Only a few ESR studies on soluble organometallic systems have appeared in literature, and those were performed on several catalysts resulting from the interaction of different alkyl aluminium compounds $(C_2H_5)_2X_2Ti$.[3, 4]

In these investigations, we used $(C_4H_9O)_4Ti$ prepared according to Nicolescu I. V. and Angelescu.[5] The $AlCl(C_5H_5)_2$ was a commercial sample used without further purification. $AlClEt_2$ was added to the toluene or heptane solution of $(C_4H_9O)_4Ti$. Several molar ratios were obtained, both in heptane and toluene:

Solvent	$AlClEt_2$ mol 1^{-1}	$\frac{\text{Al alkyl}}{Ti(OBu)_4}$
toluene	$5.6.10^{-2}$	1 : 1
heptane	$5.6.10^{-2}$	1 : 2
	$5.6.10^{-2}$	1 : 1
	$1.12.10^{-1}$	2 : 1
	$2.24.10^{-1}$	4 : 1

---

[1] G. Natta, G. Mazzanti and P. Corradini, *Rend. Acad. Lincei*, **25**, series **8**, *1—2* (1958).

[2] S. Kambara and M. Hatano, *Bull. Tokyo Inst. Techn.*, **52**, 109 (1963).

[3] A. E. Shilov, A. E. Zefirova and N. N. Tihomirova, *Zhur. fiz. Khim.*, **33**, 2113 1959).

[4] A. E. Zefirova, N. N. Tihomirova, *Doklady Akad. Nauk S.S.Ș.R.*, **132**, 1082 (1960).

[5] I. V. Nicolescu, Em. Angelescu, *J. Polymer. Sci.* (in the press) (1964).

The ESR spectrometer used in this paper was a reflexion type unit operating at 9275 Mc s^{-1}. The field modulation frequency was 171 kc, introduced by means of 4 internal loops. For convenience were recorded the first derivatives of the ESR absorption curves. Spectra were taken at room temperature.

Neither $Ti(OBu)_4$, nor $AlClEt_2$ yielded any ESR signal when separately measured.

With the reaction products of $AlClEt_2$, and $Ti(OC_4H_9)_4$, two types of ESR signals were obtained.

The 1 : 1 (I) ratio in toluene showed signal I consisting of a doublet (fig. 2).

The *g*-factor of the signal was 1.95.

In heptane, the same molar ratio yielded a somewhat different signal with the same *g*-factor, but consisting of a well-resolved doublet, superimposed on a very broad line, with a *g*-factor of 1.95, and extending over ~ 3000 gauss (fig. 3).

All the other investigated ratios showed similar spectra in heptane. When the ratio $\frac{Al}{Ti}$ was 100 : 1, a new signal was obtained, with the *g*-factor of 1.93, and with 6 hyperfine components, on which a doublet was superimposed (fig. 4). It is noteworthy that, when a 1 : 1 $\frac{Al}{Ti}$ ratio was dissolved in CCl_4, no ESR signal whatever could be detected.

This fact might be significant since it is known that the polymerization of acetylene is inhibited provided that the catalyst be dissolved in CCl_4.

The assignment of the spectra obtained may be at best tentative (fig. 4).

The 6 lines in the signal III may indicate the interaction of the unpaired spin with the nucleus of Al^{27}, since $I_{Al} = 5/2$. As regards the strong doublet superimposed on the six-line spectrum, it might arise from an interaction of the unpaired electron with a proton.

Since it is known that alkyl aluminium compounds contain often impurities as aluminium hydrides, the interaction might take place between the unpaired spin and such a hybrid proton.

Shilov and co-workers[4] observed a similar doublet. They used also deuterated samples of $Al(iso\ Bu)_3$, and the spectra obtained seemed to support this interpretation.

The doublet which was obtained in heptane, with the molar ratio 1 : 1, despite the fact that the concentration of both components was near that of toluene, was much less intensive.

The doublet could arise from the mentioned interaction with a hybrid proton too, but, in that case, the number of free spins would be appreciably lower than in toluene – dissolved systems.

In heptane, we got likewise a very broad line, which might perhaps be ascribed to Ti^{+3} ions existing in a microcrystalline phase. Works on ESR spectra of Ti^{+3} reported so far showed that, due to the strong

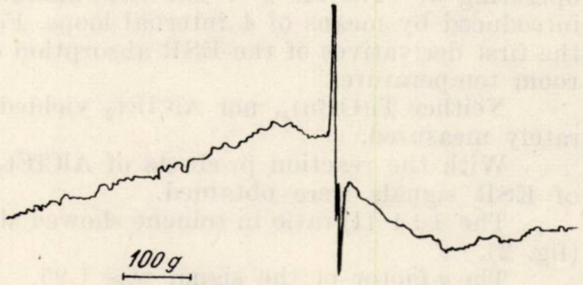
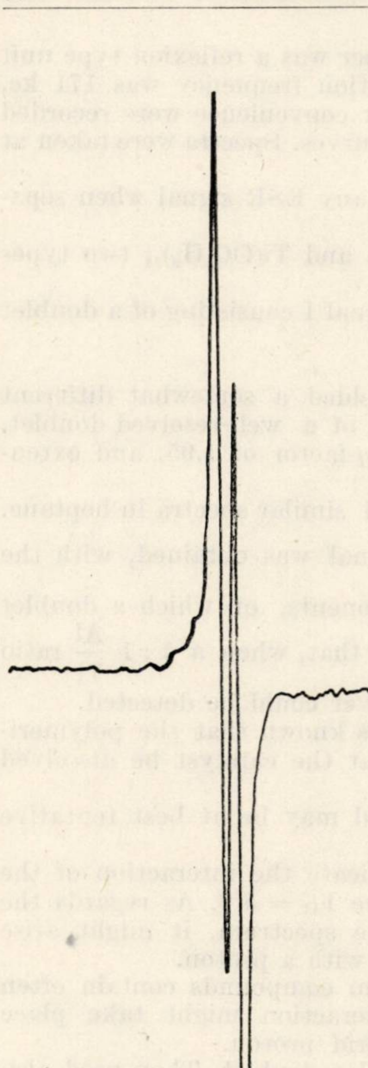


Fig. 2. — ESR spectra of a toluenic solution of Ti(OBu$_4$) AlEt$_2$Cl ; Al : Ti = 1 : 1.



← Fig. 3. — ESR spectrum of Ti(OBu$_4$)AlEt$_2$Cl dissolved in heptane ; Al : Ti = 1 : 1.

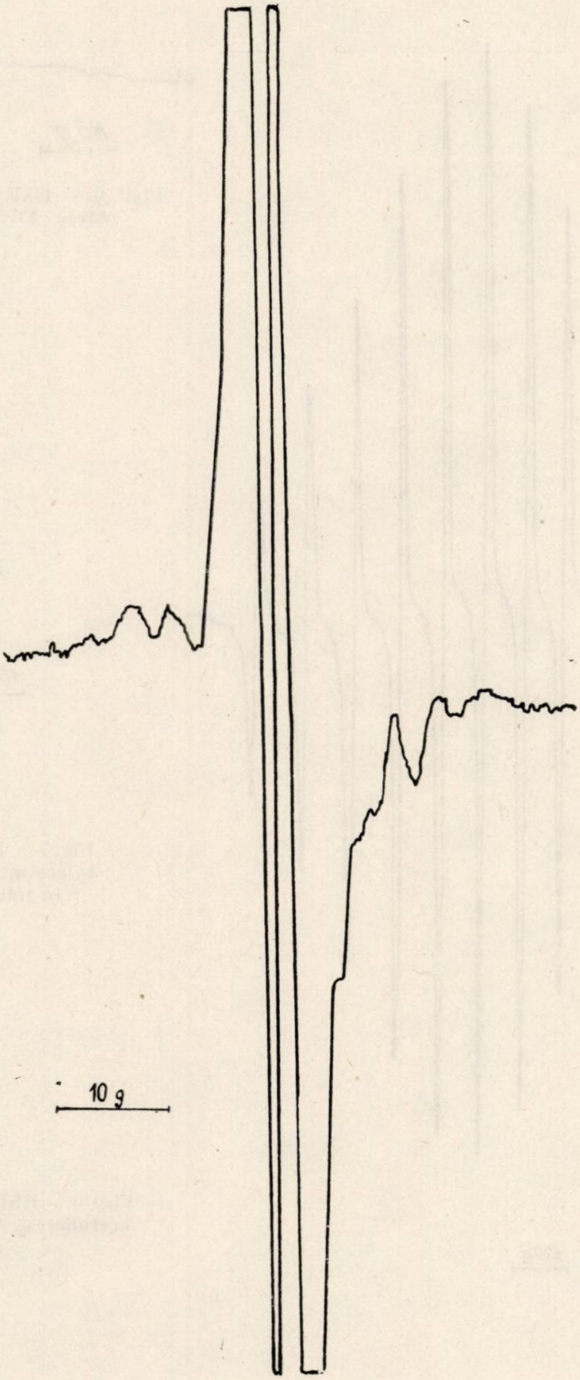


Fig. 4. – ESR spectrum of $Ti(OBu_5)AlEt_2Cl$ dissolved in toluene ; Al : Ti = 100 : 1.

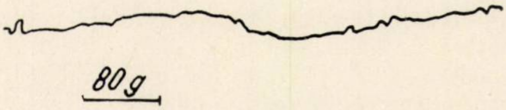


Fig. 6. — ESR spectrum of Cr(Acetylacetonate)$_3$. AlEt$_2$Cl dissolved in toluene : Al : Cr = 1 : 1.

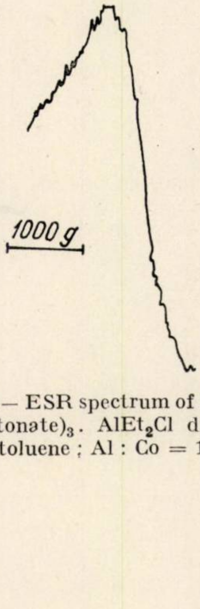
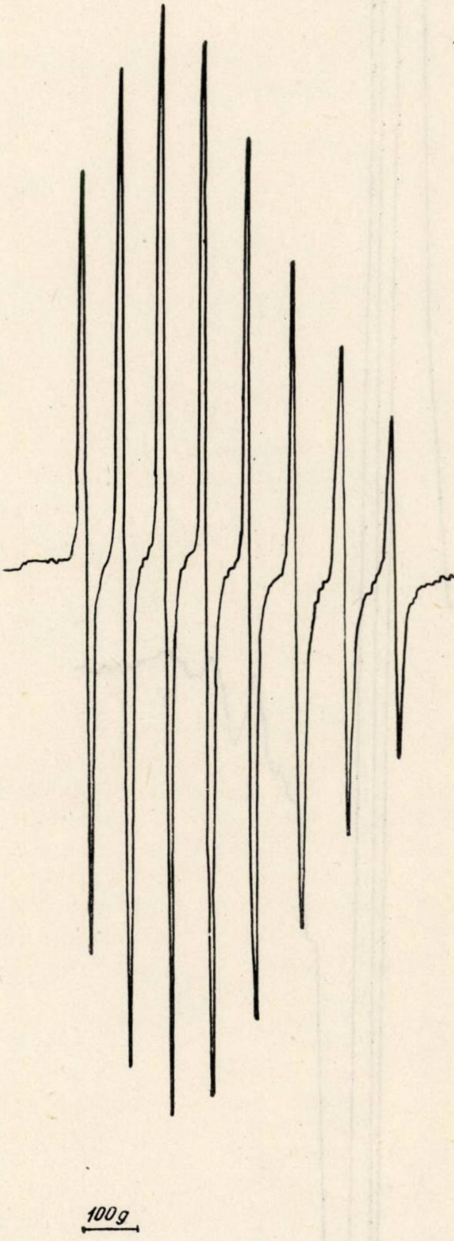


Fig. 7. — ESR spectrum of Co(Acetylacetonate)$_3$. AlEt$_2$Cl dissolved in toluene ; Al : Co = 1 : 1.



← Fig. 5. — ESR spectrum of VO (Acetylacetonate)$_2$. AlEt$_2$Cl dissolved in toluene ; Al : VO = 1 : 1.

spin-lattice interaction, the signals given by Ti^{+3} were so broad that they could be detected only at a very low temperature. Nevertheless, Jarrett [6] reported the obtaining of an ESR signal at 290°K from $(CH_3CO)_2CH\ _3Ti$ with $g = 1.93$, and $g_{11} = 2.00$. Of course, further work and evidence are needed to establish whether the broad signal may be attributed to Ti^{+3} in the microcrystalline phase.

ESR measurements were also performed on a catalyst formed by VO (acetylacetonate)$_2$ with $AlEt_2Cl$ at the ratio $\frac{AlClEt_2}{VO(Ac)_2} = 1:1$ (fig. 5).

A characteristic 8-line spectrum was obtained as a result of the unpaired spin interaction with the V^{51} nucleus having $I_V 51 = 7/2$.

The g-factor and the total splitting are also characteristic of the Vanadium ion.

Finally, we investigated also two other systems, namely (Acetylacetonate)$_3$ Cr $AlClEt_2$, and (Acetylacetonate)$_3$ Co $AlClEt_2$. We obtained the spectra shown in figure 6 without a hyperfine structure (fig. 6).

The Co^{+3} signal was extremely broad, extending over several thousand gauss (fig. 7).

At any rate, it seems to be of interest that the molar Al/Cr and Al/Co ratios of 1 : 1 yielded the best ESR signals. The work with Cr^{53} progressing now in our laboratory will be soon reported.

CONCLUSIONS

ESR signals were obtained from several soluble organo-metallic catalysts. They indicate, in the case of $(BuO)_4Ti.AlClEt_2$, a strong interaction between the two compounds yielding a detectable paramagnetic species whose ESR hyperfine structure allows some tentative interpretation regarding its structure.

The system containing vanadyl acetylacetonate shows the typical ESR spectrum of V^{+4} remaining unaltered upon $AlClEt_2$ addition. The same thing may be observed with the systems containing chromium and cobalt. Work with Cr^{53} ($I = 3/2$) will give us the opportunity of measuring the possible modification of the coupling constants of the hyperfine structure, upon addition of $AlClEt_2$, and thus of drawing some conclusion concerning the electronic structure of these systems.

These results correlated with the measurements of electric conductibility [5] and catalytic activity could provide further valuable information referring to the mechanism of action of the soluble stereospecific catalysts.

---

[6] H. S. JARRETT, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1298 (1957).

Revue Roumaine de Chimie, 10, 27–33 (1965)

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 35–38 (1965)

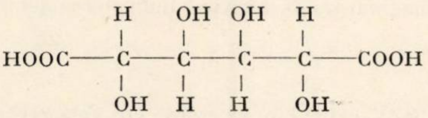
PHYSIKALISCH-CHEMISCHES STUDIUM DES SYSTEMS URANYLNITRAT-SCHLEIMSÄURE

FLORICA POPEA, MARIA MAVRODIN, ELENA ANTONESCU
und SYLVIA PLOŞTINARU

Abteilung Chemie der Lanthaniden und Aktiniden,
Forschungszentrum für anorganische Chemie, Akademie der RVR
Bukarest, Spl. Independenţei 89

Eingegangen am 15. Juli 1964

Es wurde das System UO_2^{2+}-Schleimsäure spektrophotometrisch erforscht und durch konduktometrische Titration versucht, die chemische Struktur dieses Systems zu bestimmen. Spektrophotometrisch haben weder die „Methode der kontinuierlichen Variationen", noch die der „molar ratio" noch die „Geraden Methode" (Asmus) zu aufschlußreichen Ergebnissen geführt. Bei der konduktometrischen Titration für verschiedene UO_2^{2+} - Konzentrationen weist die Kurve einen Knickpunkt für das Verhältnis $2UO_2^{2+}$: 1 Schleimsäure auf. Das Entstehen dieser Verbindung wird von der Anwesenheit der benachbarten Carboxyl- und Hydroxylgruppen der Schleimsäure



$$\mathrm{HOOC{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}{-}\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{C}}{-}\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{C}}{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}{-}COOH}$$

begünstigt, sowie vom pH-Wert = 4,7 des Reaktionsmediums.

In einer vorhergehenden Arbeit [1] gelang es, die Seltenen Erden mit Schleimsäure vom Uranium zu trennen. Wenn die UO_2^{2+}-Ionen enthaltende Lösung mit Schleimsäure-Lösung versetzt wird, bleibt sie lange klar und die gelbe Farbe wird intensiver. In vorliegender Arbeit versuchte man die Struktur der gebildeten Verbindung spektrophotometrisch und durch konduktometrische Titration zu bestimmen.

---

[1] P. Spacu, M. Mavrodin, S. Şerban und E. Antonescu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **11**, 251 (1963).

WAHL DER ARBEITSMETHODE

Um die in der Lösung entstandenen Verbindungen spektrophotometrisch nachzuweisen, wandte man die „Methode der kontinuierlichen Variationen", [2-4] die der „molar ratio" [5] und die von Asmus [6] in einer vorhergehenden [7] Arbeit über das System $UO_2^{2+}-CHCl_2COO$ vorgeschlagene „Geraden Methode" an.

Die Methode der kontinuierlichen Variationen und die der „molar ratio" führen nur dann zu deutlichen Ergebnissen, wenn eine einzige stabile Verbindung entsteht; die „Geraden Methode" nur bei den Verbindungen, die nicht stark dissoziiert werden.

Weil der Verlauf der Kurve, die an Hand der „Methode der kontinuierlichen Variationen" erhalten wurde, wenig aufschlußreich ist und weil der Verlauf für diejenigen Kurven, die durch die Methode der „molar ratio" und die „Geraden Methode" (E. Asmus) erhalten wurden, ungewohnt ist, wandten wir die konduktometrische Titration an.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Apparatur

Für die spektrometrischen Bestimmungen wurde die Extinktion mit einem Universal-Spektralphotometer Zeiss-Jena VSU-1 bei $\lambda = 420$ mμ und Glasküvetten mit Schichtdicke $d = 2{,}998$ cm gemessen.

Für die konduktometrischen Titrationen verbindet man eine Drahtbrücke mit einer Tesla-Anlage, die aus einem Hochspannungsgeneratoren und aus einem Nullindikatoren mit Kathodenstrahloszillographen besteht. In einem Thermostaten Universal Typ U8 wurde die Temperatur auf 25° ± 0,05° konstant gehalten.

Der *pH-Wert* der Lösung wurde mit (Lyphan)-Indikatorpapier für engen Bereich bemessen.

Die Lösungen

Für die 0,1 M $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$-Lösung wurde das entsprechende Salz (*p.a.* Chemapol) in dest. Wasser gelöst. Die Lösung muß binnen 24 Stunden gebraucht werden, da sie hydrolysiert.

Der Titer wurde auf zwei Weisen bestimmt: die Lösung wird unmittelbar eingedampft und zu U_3O_8 geglüht oder mit Pyridin gefällt und zu U_3O_8 geglüht. [8]

---

[2] I. Ostromyslenski, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **42**, 1332, 1500 (1910).

[3] P. Job, *Compt. rend.*, **180**, 928 (1925).

[4] W. C. Vosburgh und C. R. Cooper, *J. Chem. Soc.*, **63**, 437 (1941).

[5] J. H. Yoe und A. E. Harvey Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 648 (1948).

[6] E. Asmus, U. Hinz, K. Ohls und W. Richley, *Z. analyt. Chem.*, **178**, 104 (1960).

[7] P. Spacu und Florica Popea, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **11**, 353 (1963).

[8] E. A. Ostrumov, *Z. analyt. Chem.*, **106**, 244 (1963).

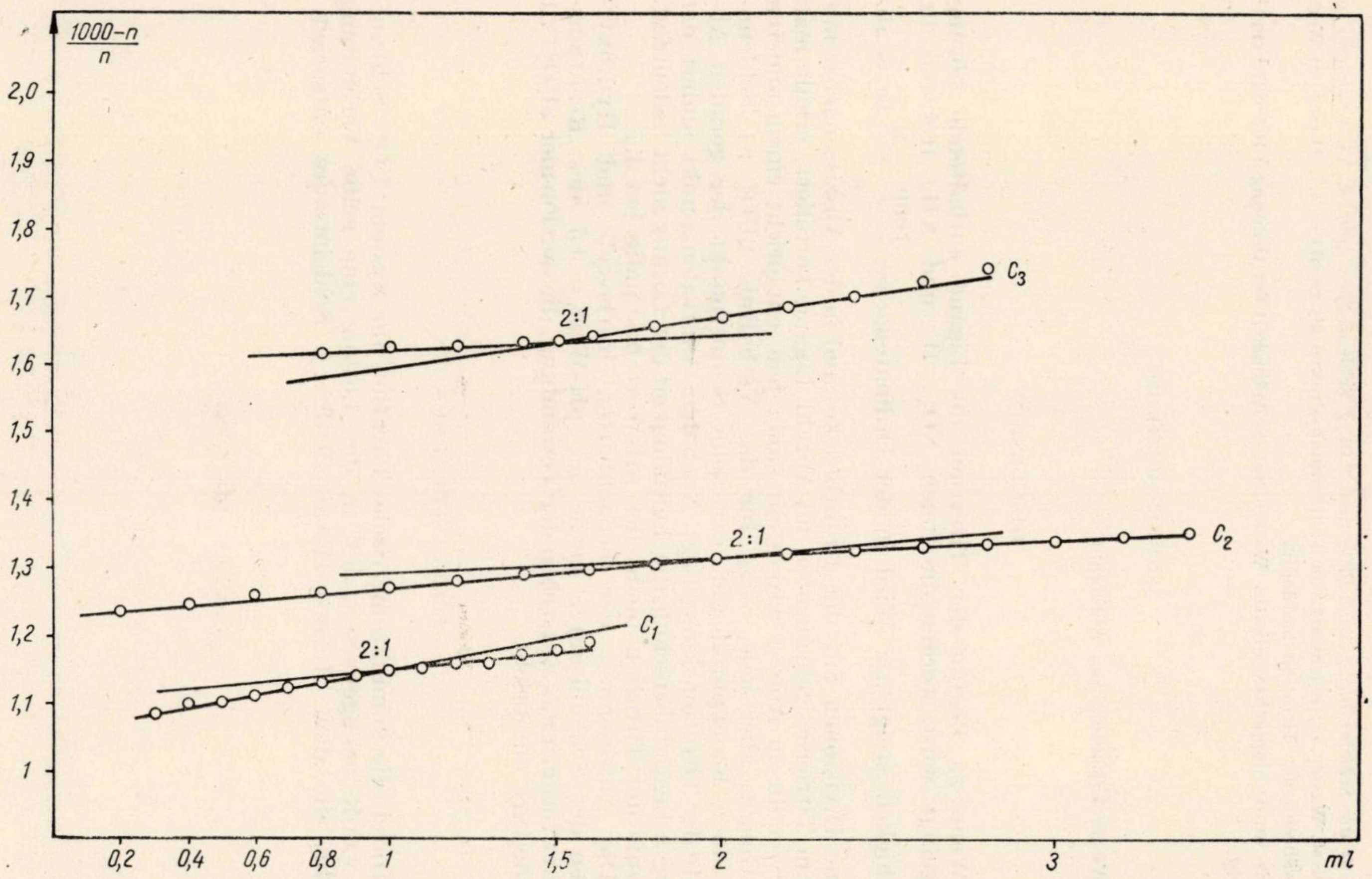


Abb. 1. — Konduktometrische Titration von $UO_2(NO_3)_26H_2O$ mit Schleimsäure und Ammoniumsalz der Schleimsäure.

c_1 — 2 ml $UO_2(NO_3)_26H_2O$ 0,1M + 23 ml H_2O + (Schleimsäure + Ammoniumsalz der Schleimsäure); c_2 — 4 ml $UO_2(NO_3)_26H_2O$ 0,1M + 21 ml H_2O + (Schleimsäure + Ammoniumsalz der Schleimsäure); c_3 = 3 ml $UO_2(NO_3)_26H_2O$ 0,1M + 22 ml H_2O + (Schleimsäure + Ammoniumsalz der Schleimsäure).

Für die Schleimsäure-Lösung löste man 2,01 g Schleimsäure (*puriss.* VEB Chemie) in 100 ml dest. Wasser, in Gegenwart von Ammoniumhydroxyd bis zu pH = 4,7. Dieser pH-Wert bleibt während der Titration beständig.

Es wurde doppeltdestilliertes Wasser mit Leitfähigkeit der Ordnung $5.10^{-7}\,\Omega^{-1}\,\text{cm}^{-1}$ gebraucht.

ARBEITSMETHODE

Wie in Erklärung von Abbildung 1.

DISKUSSION

Wenn zu Beginn der Titration die Ligand enthaltende Lösung hinzugefügt wird, werden die Ionen NO_3^-, H^+ und NH_4^+ frei und die Leitfähigkeit steigt an. Wird in der Ordinatenachse $\frac{1000 - n}{n}$ (n = abgelesene Divisionen auf der Drahtbrücke) und in der Abszissenachse mit der zum Titrieren gebrauchten ml-Anzahl Ligand korreliert, erhält man 3 Kurven, die in Abb. 1 dargestellt sind; jede entspricht einem anderen UO_2^{2+}-Gehalt, aber jede weist für das Verhältnis $2UO_2^{2+} : 1$ Schleimsäure einen Knickpunkt auf, der beim Schnittpunkt der geraden Abschnitte der Titrationskurve liegt. Nach dem Äquivalenzpunkt ändert der zugefügte Ligandüberschuß die Leitfähigkeit der Lösung nicht bedeutend. Im Laufe der Titration bleibt der pH-Wert beständig bei 4,7.

Die Anwesenheit der benachbarten Karboxyl- und Hydroxylgruppen der Schleimsäure, sowie der pH-Wert = 4,7 des Reaktionsmediums fördern das Entstehen der Verbindung, die der Formel $2UO_2^{2+} : 1$ Schleimsäure entspricht.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Durch die konduktometrische Titration im System UO_2^{2+}-Schleimsäure wurde nachgewiesen, daß in der Lösung eine gelbe Verbindung entsteht, die dem Molarverhältnis $2UO_2^{2+} : 1$ Schleimsäure entspricht.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 39–46 (1965)

SPEKTROPHOTOMETRISCHES UND KONDUKTOMETRISCHES STUDIUM DER SYSTEME: UO_2^{2+}—CH_2ClOO^-; UO_2^{2+}—$CHCl_2COO^-$; UO_2^{2+}—CCl_3COO^-

P. SPACU, FLORICA POPEA und CONSTANŢA TOHĂNEANU

Abteilung Chemie der Lanthaniden und Aktiniden,
Forschungszentrum für anorganische Chemie, Akademie der RVR
Bukarest, Spl. Independenţei 89

Eingegangen am 15. Juli 1964

Die Systeme $UO_2^{2+}-CH_2ClCOO^-$, $UO_2^{2+}-CHCl_2COO^-$ und $UO_2^{2+}-CCl_3COO^-$ wurden spektrophotometrisch und durch konduktometrische Titration untersucht. Für das System $UO_2^{2+}-CH_2ClCOO^-$ wurde das Komplexion $[UO_2^{2+}(CH_2ClCOO)_3]^-$ mit der Dissoziationskonstante $4{,}91 \pm 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ Mol³/l³ spektrophotometrisch nachgewiesen. Durch konduktometrische Titration wurden die Verbindungen $[UO_2(RCOO)]^+$, $[UO_2(RCOO)_2]$ und $[UO_2(RCOO)_3]^-$ ($R = CH_2Cl$, $CHCl_2$ und CCl_3) nachgewiesen.

In einer vorhergehenden Arbeit[1] wurde das System $UO_2^{2+}-CHCl_2COO^-$ erforscht und das Komplexion $[UO_2(CHCl_2COO)_3]^-$ in der Lösung nachgewiesen. Um die Reaktion des UO_2^{2+}-Ions mit einigen Halogenderivaten der Essigsäure zu erörtern und um die Ergebnisse, die durch dieselbe Untersuchungsmethode erzielt wurden, vergleichen zu können, nahmen wir die Systeme $UO_2^{2+}-CH_2ClCOO^-$,[2] $UO_2^{2+}-CHCl_2COO^-$ und $UO_2^{2+}-CCl_3COO^-$ vor und wandten die spektrophotometrische und die konduktometrische Methode an.

I. SPEKTROPHOTOMETRISCHES STUDIUM

Genau wie für das System $UO_2^{2+}-CHCl_2COO^-$ [1] führten von den angewandten Methoden, die Methode „der kontinuierlichen Variationen“[3–5] und die „molar ratio Methode“[6] zu keinen aufschlußreichen Ergebnissen.

---

[1] P. Spacu und Florica Popea, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **11**, 354 (1963).

[2] S. Ahrland, *Acta chem. Scand.*, **3**, 783 (1949).

[3] I. Ospromyslenski, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **42**, 1332, 1500 (1910).

[4] P. Job, *Compt. rend.*, **180**, 928 (1925).

[5] W. C. Vosburgh und C. R. Cooper, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 437 (1941).

[6] J. H. Joe und A. E. Harvey Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 648 (1948).

Hingegen erwies sich die „Geraden Methode" (E. Asmus),[7] die für das genannte System $UO_2^{2+} - CHCl_2COO^-$,[1] beim Nachweis der Verbindungen in wäßriger Lösung angewandt wurde, als wirksam.

Man wandte die gleiche Arbeitsweise an, wie für die „molar ratio" : man liest die Extinktion einer Reihe von Lösungen, die in der Mischlösung, im gleichen Endvolumen, die gleiche Menge Metallion, und verschiedene, ansteigende Ligandmengen enthalten. In der graphischen Darstellung wird in einem Koordinatensystem in der Abszissenachse $1/m$ in cm und in der Ordinatenachse $\frac{1}{v^n} \cdot 10^{-2n}$ in l^{-n} ausgedrückt korreliert (m = Extinktionsmodul, v = ansteigende Ligandenmenge).

An Hand der Bezeichnung und des Berechnungssystems aus voriger Arbeit[1] stellt die Gleichung

$$m = \frac{\dfrac{a_0 \, v_0 \, \varepsilon}{V}}{1 + \dfrac{K_c V^n}{b_0^n \, v^n}} \tag{1}$$

die Veränderung des Extinktionsmoduls m, in Abhängigkeit vom Volumen v^n des Liganden L dar (a_0 = Ausgangskonzentration der Lösung des Metallions Me, b_0 = Ausgangskonzentration der Ligandenlösung, ε = Molarextinktionskoeffizient der Verbindung $[MeL_n]$ bei Arbeits-λ, V = Gesamtvolumen, v_0 = konstantes Volumen des Metallions, v = ansteigendes Ligandenvolumen, K_c = Dissoziationskonstante der Komplexverbindung).

Gl. (1) stellt die Änderung des Extinktionsmoduls m dar, in einem desto größeren Bereich v, je stärker die Reaktion $Me + L_n \rightleftharpoons [MeL_n]$ nach links verschoben, d.h. je stärker die Komplexverbindung dissoziiert ist. Die unter Voraussetzung a.Me sehr klein (a = Konzentration der Me-Komponente) erhaltene Gl. (1), genügt jedwedem K_c-Wert für sehr kleine v-Werte.

Gl. (1) kann folgendermaßen geschrieben werden :

$$\frac{1}{v^n} = \frac{a_0 v_0 b_0^n \varepsilon}{V^{n+1} K_c} \cdot \frac{1}{m} - \left(\frac{b_0}{V}\right)^n \cdot \frac{1}{K_c} \tag{2}$$

was eine Gerade der Form $y = Mx - N$ darstellt.

In der graphischen Darstellung durchschneiden sich sämtliche Kurven in demselben Punkt; für $n = 1$ ist die Kurve nach unten geknickt; für $n > 1$ ist die S-Form umso deutlicher je höher der n-Wert liegt. Die Punkte lassen sich auf eine Gerade eintragen, falls die Ligandenzahl n der Komplexverbindung der in wäßriger Lösung beständigsten Verbindung entspricht.

Die Methode läßt sich besonders wirksam anwenden, wenn die Komplexverbindung nicht zu stark dissoziiert, also K_c einen Mittelwert hat. Der K_c-Wert läßt sich aus Gl. (2) berechnen. Tatsächlich durchschneidet die Gerade $\frac{1}{v^n} = f\left(\frac{1}{m}\right)$ die Ordinatenachse bei $-\left(\frac{b_0}{V}\right)^n \cdot \frac{1}{K_c}$; in diesem Fall $\frac{1}{m} = 0$ und Gl. (2) wird zu:

---

[7] E. Asmus, U. Hinz, K. Ohls und W. Richley. *Z. analyt. Chem.*, **178**, 104 (1960).

$$\frac{1}{v^n} = -\left(\frac{b_0}{V}\right)^n \cdot \frac{1}{K_c} \text{ und daher } K_c = -\left(\frac{b_0}{V}\right)^n \cdot v^n. \qquad (3)$$

In der graphischen Darstellung (nach E. Asmus [7]) sind weder alle für m erhaltenen Werte angewendet, noch diejenigen die den inzwischen gesättigten Lösungen entsprechen (wenn die Voraussetzung $[MeL_n] \simeq 0$ nicht mehr gültig ist) und auch nicht die kleinen Werte vom Beginn der Kurve, weil sie große Fehler auswirken.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Apparatur

Die Extinktion wurde mit einem Universal Spektralphotometer Zeiss-Jena VSU 1, bei $\lambda = 420$ mμ in Quarzküvetten mit Schichtdicke $d = 3{,}002$ cm gemessen.

Die pH-Werte der Lösungen wurden mit Liphan-Indikatorpapier für engen Bereich gemessen.

Lösungen

Für die 0,1 M $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$*-Lösung* (pH=1,6) wurde das entsprechende Salz (*p.a.* Lachema) in destilliertem Wasser gelöst. Der Titer wurde auf zwei Weisen bestimmt: die Lösung wurde eingedampft und zu U_3O_8 geglüht; oder wurde mit Pyridin gefällt und zu U_3O_8 geglüht. [8] Damit die Lösung nicht hydrolysiert, muß sie binnen 24 Stunden nach ihrer Herstellung gebraucht werden.

Für die Pufferlösungen 0,4 M $CH_2ClCOOH + CH_2ClCOONa$ und *0,4 M* $CCl_3COOH + CCl_3COONa$ wurde eine gewägte Menge $CH_2ClCOOH$ *p.a.* oder CCl_3COOH *p.a.* mit NaOH halb neutralisiert [1, 2] und auf das nötige Volumen verdünnt, so daß das Verhältnis der Lösungen 1 : 1 $CH_2ClCOOH + CH_2ClCOONa$ und 1 : 1 $CCl_3COOH + CCl_3COONa$ besteht. Die Pufferlösung (pH = 2,6) hydrolysiert nach 24 Stunden und Cl^- wird in Freiheit gesetzt.

ARBEITSMETHODE

Die spektrophotometrische Erforschung der Systeme $UO_2^{2+} - CH_2ClCOO$ und $UO_2^{2+} - CCl_3COO$ wurde folgendermaßen durchgeführt [1]: In geeichte 25 ml-Flaschen werden je 4 ml der 0,1 M $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$-Lösung gegeben und ansteigende (1–20 ml) Mengen der Pufferlösung 0,4 M $CH_2ClCOOH + CH_2ClCOONa$ oder 0,4 M $CCl_3COOH + CCl_3COONa$ dazugenommen. Dann wird bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Der pH-Wert der Proben betrug überall 1,6 mit Ausnahme der Probe mit 4 ml $UO_2(Na_3)_2\ 6H_2O + 21$ ml Wasser, deren pH-Wert 2,2 betrug. Man liest die Extinktion bei $\lambda = 420$ mμ, 20 bis 30 Minuten nach der Mischung der Lösungen, damit die Extinktion die Höchstbeständigkeit und den Höchstwert erreicht. Obwohl die Pufferlösung fast farblos ist, wird bei der Extinktionsablesung eine Blindprobe verwendet, die unter gleichen Bedingungen wie die jeweiligen Proben hergestellt wurde. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

---

[8] E. A. Ostrumov, *Z. analyt. Chem.*, **106**, 244 (1963).

Tabelle 1

0,1 M $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (v_0 = 4 ml) + 0,4 M ($CH_2ClCOOH$ + $CH_2ClCOONa$) (v ml); Gesamtvolumen = 25 ml
λ = 420 mμ; d = 3,002 cm; Kontrolle = Blindprobe

v ml	E	$m = \frac{E}{d}$ cm^{-1}	$\frac{1}{m} = \frac{d}{E}$ cm	$\frac{1}{v} \cdot 10^{-2}$ l^{-1}	$\frac{1}{v^2} \cdot 10^{-4}$ l^{-2}	$\frac{1}{v^3} \cdot 10^{-6}$ l^{-3}	$\frac{1}{v^4} \cdot 10^{-8}$ l^{-4}
—	0,2420	0,0806	12,4049	—	—	—	—
1	0,3325	0,1107	9,0286	10	100	1.000	10.000
2	0,3800	0,1266	7,9000	5	25	125	625
3	0,4150	0,1382	7,2337	3,33	11,11	37,37	123,45
4	0,4250	0,1416	7,0635	2,5	6,25	15,31	39
5	0,4350	0,1449	6,9011	2	4	8	20
6	0,4875	0,1624	6,1579	1,66	2,77	4,99	7,71
7	0,4950	0,1649	6,0646	1,42	2,04	2,91	4,16
8	0,4750	0,1582	6,3200	1,25	1,56	1,95	2,44
9	0,5250	0,1749	5,7181	1,11	1,23	1,37	1,52
10	0,5430	0,1809	5,5336	1	1	1	1
11	0,5550	0,1849	5,4090	0,90	0,82	0,75	0,68
12	0,5650	0,1882	5,3133	0,83	0,69	0,57	0,48
13	0,5700	0,1899	5,2667	0,76	0,59	0,45	0,35
14	0,5750	0,1915	5,2209	0,71	0,51	0,36	0,26
15	0,5950	0,1982	5,0454	0,66	0,44	0,29	0,19
16	0,5900	0,1965	5,0881	0,62	0,39	0,24	0,15
17	0,6000	0,1998	5,0033	0,58	0,34	0,20	0,11
18	0,6000	0,1998	5,0033	0,55	0,30	0,17	0,09
19	0,6150	0,2048	5,7454	0,52	0,27	0,14	0,07
20	0,5225	0,1705	4,8813	0,50	0,25	0,125	0,06

In der graphischen Darstellung (Abb. 1) sind weder die kleinen Anfangswerte der Kurven eingetragen, da sie große Meßfehler auswirken, noch die großen Werte der inzwischen gesättigten Lösung, wenn die Voraussetzung $a.[\mathrm{Me}]$ sehr klein, also $[\mathrm{Me}] \simeq a$ oder $[\mathrm{MeL}_n] \simeq 0$ nicht mehr gilt.

DISKUSSION

Durch die graphische Darstellung, die $1/m$ in cm in der Abszissenachse und $1/v^n \cdot 10^{-2n}$ in l^{-n} in der Ordinatenachse korreliert (die v-Werte betragen 1—20 ml und $n = 1—4$) werden 4 Kurven erhalten, die sich in dem Punkt $v = 10$ ml d.h. $1/v^n \cdot 10^{-2n} = 1$ durchschneiden. Die Kurve, die die Reihe der $n = 1$-Werte darstellt, ist nach unten gebogen, die für $n = 2$ entsprechende Kurve hat fast denselben Verlauf; unter dem isosbestischen Punkt nähert sie sich aber einer Geraden und über diesem Punkt ist sie gebogen; die Kurve für $n = 4$ ist S-förmig, diejenige für $n = 3$ ist eine Gerade.

Den Asmusschen Voraussetzungen gemäß, folgt, daß das $[UO_2(CH_2ClCOO)_3]^-$-Ion in der Lösung anwesend ist. Der $-\frac{1}{v^n}$-Wert für $n = 3$ wird auf der graphischen Darstellung durch den Schnittpunkt der Geraden entsprechend der $n = 3$-Werte und der Ordinatenachse erhalten (dem negativen Wert der Ordinatenachse). Da $\frac{1}{v^3}$ sehr groß ist, berechnet man aus der Steigung der Geraden

$$M = \frac{10.1.10^6 l^{-3}}{4.9 \text{ cm}} = 2.06.10^6 l^{-3} \text{ cm}^{-1}.$$

Der Wert der Ordinatenachse $-\frac{1}{v^3}$, der in der Berechnung von K_c mitinbegriffen ist, wird durch Multiplizieren der Steigung der Geraden mit dem $\frac{1}{m}$-Wert für $-\frac{1}{v^n} = 0$, der aus der graphischen Darstellung abgeleitet ist und in diesem Fall $10.753.10^6 l^{-3}$ beträgt, erhalten. Wird dieser Wert in (3) eingeführt, so ist

$$K_c = -\left(\frac{b_0}{V}\right)^3 \cdot v^3 =$$

$$= \left(\frac{0,4 \text{ Mol/l}}{25.10^{-3} \text{l}}\right)^3 \cdot \frac{1}{10.753.10^6 l^{-3}} = $$
$$= 3.805.10^{-4} \text{ Mol}^3/l^3.$$

Der Mittelwert der Dissoziationskonstante für eine Systemreihe beträgt

$$K_c = 4.91 \pm 1,8.10^{-4} \text{Mol}^3/l^3.$$

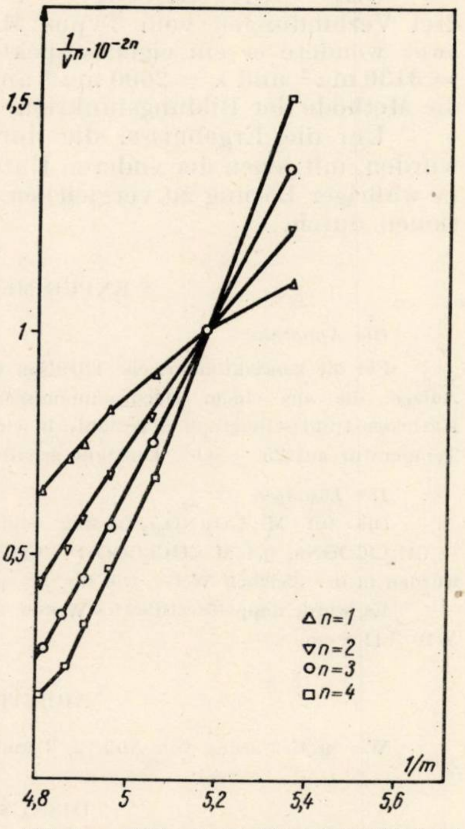


Abb. 1. — Bildung der Komplexverbindung $[UO_2(CH_2ClCOO)_3]^-$. Bestimmung an Hand der Geraden Methode (E. Asmus).

Der m-Wert, der der vollständigen Komplexbildung des Uranyl-Ions entspricht, erfolgt aus Gl. (2), die die Gleichung einer Geraden darstellt.

$$m = \frac{2.06 \cdot 10^6 \text{ l}^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot 3.805 \cdot 10^{-4} \text{ Mol}^3/l^3}{4.096.10^3 \text{ Mol}^3/l^6} = 0,191 \text{ cm}^{-1}$$

was etwa $v = 14$ ml der Ligandenlösung bedeutet. Dieser Wert wurde auch für die anderen untersuchten Systeme erhalten.

II. KONDUKTOMETRISCHE TITRATION

S. Ahrland hat in den Arbeiten über die Systeme
$UO_2^{2+} - CH_2ClCOO^-$ [2]
$UO_2^{2+} - CH_3COO^-$ [9] und
$UO_2^{2+} - CH_2(OH)COO^-$ [10]
drei Verbindungen vom Typus ML_1, ML_2 und ML_3 nachgewiesen und zwar wendete er ein eigenes spektrophotometrisches Verfahren bei $\lambda = 3130\ m\mu$ [2] und $\lambda = 2600\ m\mu$ [9] an, so wie auch für alle diese drei Systeme die Methode der Bildungsfunktion, durch die EMK-Messung.[2, 9, 10]

Um die Ergebnisse, die durch die „Geraden Methode'' erhalten wurden, mit jenen der anderen Untersuchungsverfahren für Verbindungen in wäßriger Lösung zu vergleichen, führten wir konduktometrische Titrationen durch.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Apparatur

Für die konduktometrische Titration verbindet man eine Drahtbrücke mit einer Tesla-Anlage, die aus einem Hochspannungsgeneratoren und aus einem Nullindikatoren mit Kathodenstrahloszillographen besteht. In einem Thermostaten Universal Typ U8 wurde die Temperatur auf 25° ± 0,05° konstant gehalten.

Die Lösungen

Die 0,1 M $UO_2(NO_3)_2$-Lösung und die Pufferlösungen 0,4 M $CH_2ClCOOH + CH_2ClCOONa$, 0,4 M $CHCl_2COOH + CHCl_2COONa$ und 0,4 M $CCl_3COOH + CCl_3COONa$, wurden in der gleichen Weise, wie für die spektrophotometrischen Bestimmungen hergestellt.

Es wurde doppeltdestilliertes Wasser angewendet mit einer Leitfähigkeit der Ordnung $5 \cdot 10^{-7}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$.

ARBEITSMETHODE

Wie in Erklärung von Abb. 2, 3 und 4.

DISKUSSION

Wird eine UO_2^{2+}-Ionen enthaltende Lösung mit immer größeren Mengen der Pufferlösung 0,4 M $CH_2ClCOOH + CH_2ClCOONa$, 0,4 M $CHCl_2COOH + CHCl_2COONa$ oder 0,4 M $CCl_3COOH + CCl_3COONa$ versetzt, so steigt die Leitfähigkeit der Lösung durch die Anwesenheit der NO_3^--, H^+- und Na^+-Ionen.

Wird in der Ordinatenachse $\frac{1000 - n}{n}$ (n = abgelesene Divisionen auf der Drahtbrücke) und in der Abszissenachse, die zum Titrieren gebrauchte ml-Anzahl Pufferlösung korreliert, erhält man die 4 Kurven

---

[9] S. Ahrland, *Acta chem. Scand.*, **5**, 199 (1951).

[10] S. Ahrland, *Acta chem. Scand.*, **7**, 485 (1953).

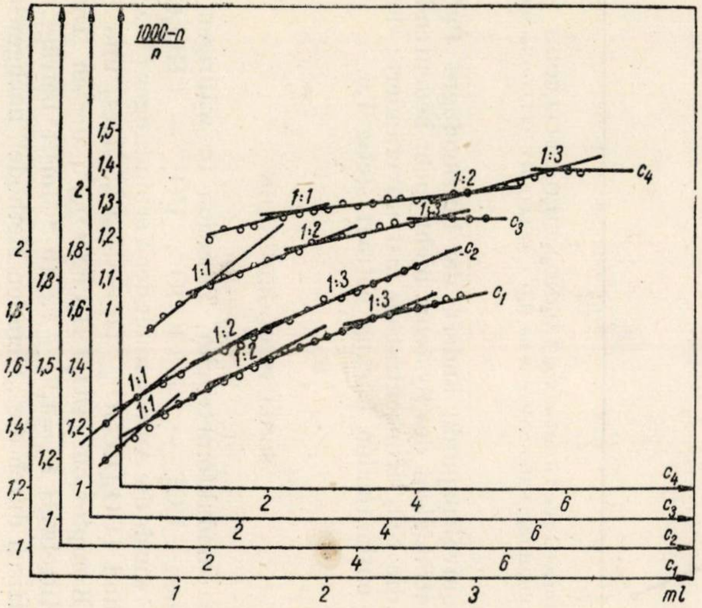


Abb. 2. – Konduktometrische Titration des $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ mit $CH_2ClCOOH + CH_2ClCOONa$.

c_1 – 3 ml $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,1 M + 22 ml H_2O + ($CH_2ClCOOH + CH_2ClCOONa$) 0,4 M;
c_2 – 4 ml $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,1 M + 21 ml H_2O + ($CH_2ClCOOH + CH_2ClCOONa$) 0,4 M;
c_3 – 6 ml $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,1 M + 19 ml H_2O + ($CH_2ClCOOH + CH_2ClCOONa$) 0,4 M;
c_4 – 8 ml $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,1 M + 17 ml H_2O + ($CH_2ClCOOH + CH_2ClCOONa$) 0,4 M;

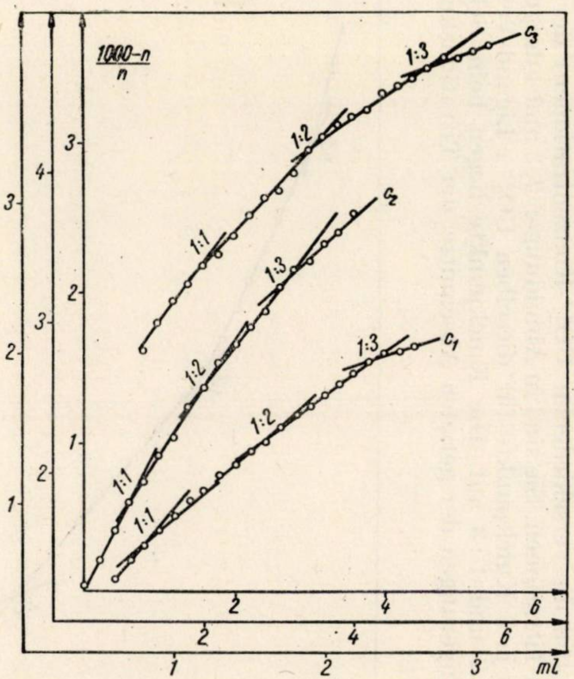


Abb. 3. – Konduktometrische Titration von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ mit $CHCl_2COOH + CHC'_2COONa$.

c_1 – 3 ml $UO_2(HO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,1M + 22 ml H_2O + ($CHCl_2COOH$ + $CHCl_2COONa$) 0,4 M; c_2 – 4 ml $UO_2(HO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,1 M + 21 ml H_2O + ($CHCl_2COOH + CHCl_2COONa$) 0,4M; c_3 – 6 ml $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,1M + 19 ml H_2O + ($CHCl_2COOH + CHDl_2COONa$) 0,4M.

c_1, c_2, c_3 und c_4 (für die verschiedenen UO_2^{2+}-Konzentrationen) der konduktometrischen Titrationen. Sie sind in Abbildungen 2, 3 und 4 dargestellt und weisen jede je 3 Knickpunkte für dieselben UO_2^{2+} : Ligand-Verhältnisse = 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3 auf. Die Knickpunkte liegen beim Schnittpunkt der Verlängerungen der geraden Abschnitte der Titrationskurven.

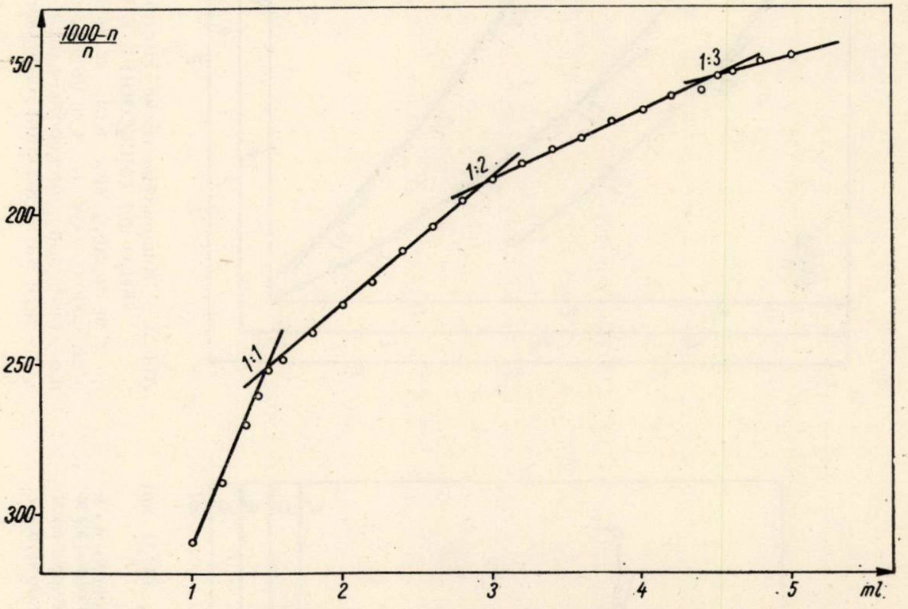


Abb. 4. — Konduktometrische Titration von $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$ mit $CCl_3COOH + CCl_3COONa$.
$c_1 = 6$ ml $UO_2(HO_3)_2 . 6 H_2O$ 0,1M + 19 ml H_2O + ($CCl_3COOH + CCl_3COONa$) 0,4 M

Nach dem 3. Äquivalenzpunkt ändert der hinzugefügte Pufferlösungsüberschuß die Leitfähigkeit des Systems nicht mehr bedeutend. Im Laufe der Titration ist die NO_3^--Konzentration fast unverändert; der pH-Wert der UO_2^{2+}-Ionen enthaltenden Lösung beträgt stetig 1,6.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Durch die konduktometrische Titration in wäßrigen Lösungen in den Systemen $UO_2^{2+} - CH_2ClCOO^-$, $UO_2^{2+} - CHCl_2COO^-$ und $UO_2^{2+} - CCl_3COO^-$ wurde die Anwesenheit der Verbindungen $[UO_2(RCOO)]^+$, $[UO_2(RCOO)_2]$ und $[UO_2(RCOO)_3]^-$ ($R = CH_2Cl$, $CHCl_2$ und CCl_3) nachgewiesen. Das Komplexion $[UO_2(CH_2ClCOO)_3]^-$, dessen Dissoziationskonstante den Mittelwert $K_c = 4{,}91 \pm 1{,}8 . 10^{-4}$ Mol³/l³ beträgt, wurde auch spektrophotometrisch durch die „Geraden Methode" nachgewiesen.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 47–51 (1965)

SPEKTROPHOTOMETRISCHES UND KONDUKTOMETRISCHES STUDIUM DES SYSTEMS UO_2^{2+}—CH_2BrCOO^-

P. SPACU, FLORICA POPEA und CONSTANŢA TOHĂNEANU

Abteilung Chemie der Lanthaniden und Aktiniden,
Forschungszentrum für anorganische Chemie, Akademie der RVR
Bukarest, Spl. Independenţei 89

Eingegangen am 15. Juli 1964

Es wurde das System $UO_2^{2+}-CH_2BrCOO^-$ in wäßriger Lösung durch konduktometrische Titration erforscht und die Anwesenheit der Verbindungen $[UO_2(CH_2BrCOO)]^+$, $[UO_2(CH_2BrCOO)_2]$ und $[UO_2(CH_2BrCOO)_3]^-$ nachgewiesen. Das Komplexion $[UO_2(CH_2BrCOO)_3]^-$ mit der Dissoziationskonstante $3{,}89 \pm 0{,}02 \cdot 10^{-4}$ Mol³/l³ wurde auch spektrophotometrisch durch die „Geraden Methode" (E. Asmus) nachgewiesen.

In Fortführung der Forschungen über die Reaktionen zwischen dem UO_2^{2+}-Ion und einigen Halogenderivaten der Essigsäure in wäßriger Lösung wurde [1, 2] das System $UO_2^{2+}-CH_2BrCOO^-$ spektrophotometrisch und durch konduktometrische Titration erforscht.

I. SPEKTROPHOTOMETRISCHES STUDIUM

Wie für die Systeme $UO_2^{2+}-CH_2ClCOO^-$ [2] und $UO_2^{2+}-CHCl_2COO^-$ [1] wandten wir von den spektrophotometrischen Methoden, die „Methode der kontinuierlichen Variationen" [3-5] die der „molar-ratio" [6] und die „Geraden Methode" (E. Asmus) [7] an. Genau wie bei den untersuchten Systemen [1, 2] führte nur die „Geraden Methode", deren Prinzip und Arbeitsmethode in den vorherigen Arbeiten [1, 2] beschrieben wurde, zu aufschlußreichen Ergebnissen.

---

[1] P. Spacu und Florica Popea, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **11**, 354 (1963).

[2] P. Spacu, Florica Popea und Constanţa Tohăneanu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **14** (1965) (im Druck). *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 39 (1965).

[3] I. Ostromyslenski, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **42**, 1332, 1500 (1910).

[4] P. Job, *Compt. rend.*, **180**, 928 (1925).

[5] W. C. Vosburgh und C. R. Cooper, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 437 (1941).

[6] J. H. Yoe und A. E. Harvey Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 648 (1948).

[7] E. Asmus, U. Hinz, K. Ohls und W. Richley, *Z. analyt. Chem.*, **178**, 104 (1960).

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Apparatur

Die Extinktion wurde mit dem Spektrophotometer Universal Zeiss Jena VSU 1 bei $\lambda = 420$ mμ, in Quarzküvetten mit Schichtdicke $d = 3{,}002$ cm gemessen.

Der pH-Wert der Lösungen wurde mit (Lyphan) Indikatorpapier für beschränkten Bereich gemessen.

Die Lösungen

Nach der in den vorhergehenden Arbeiten [1,2] beschriebenen Weise stellten wir die Lösung *0,1 M* $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ her und bestimmten ihren Titer: das entsprechende Salz (*p.a.* Lachema) wurde in destilliertem Wasser gelöst und um den Titer zu bestimmen wurde die Lösung unmittelbar eingedampft und dann zu U_3O_8 geglüht, oder mit Pyridin gefällt und zu U_3O_8 geglüht. [8]

Für die Pufferlösung 0,4 M $CH_2BrCOOH + CH_2BrCOONa$ neutralisierte man eine gewägte Menge $CH_2BrCOOH$ (*p.a.*) halb mit NaOH und verdünnte auf das nötige Volumen. [1, 2] Das Verhältnis ist also 1 : 1 $CH_2BrCOOH + CH_2BrCOONa$ (pH = 2,6). Weil die Pufferlösung hydrolisiert und Br^- in Freiheit setzt, muß sie binnen 24 Stunden gebraucht werden.

ARBEITSMETHODE

Es wurde wie für die Systeme $UO_2^{2+}-CH_2ClCOO^-$ [2] und $UO_2^{2+}-CHCl_2COO^-$ [1] gearbeitet. Wie für das System $UO_2^{2+}-CH_2ClCOO^-$ [2] wurde für jede Probe die Extinktion im Vergleich zur unter denselben Bedingungen hergestellten Blindprobe gelesen. Mit Ausnahme der ersten Probe von 4 ml $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$ + 21 ml Wasser mit pH = 2,2, beträgt der pH-Wert bei allen anderen Proben 2,6. Die Extinktion wird 15 bis 30 Minuten nach der Mischung der Lösungen gelesen, damit sie ihren Höchstwert und ihre Höchstbeständigkeit erreicht.

DISKUSSION

In der graphischen Darstellung (Abbildung 1) korreliert man genau wie in den zwei vorherbesprochenen Systemen [1, 2] in der Abszissenachse $1/m$ in cm ausgedrückt und in der Ordinatenachse $1/v^n.10^{-2n}$ in l^{-n} ausgedrückt (wobei $v = 10-20$ ml und $n = 1-4$). Es werden 4 Kurven erhalten, die sich im Punkt $v = 10$ ml, also $1/v^n.10^{-2n} = 1$ durchschneiden.

Die Kurve, die für eine Wertereihe $n = 1$ entspricht, weist beiderseits vom isosbestischen Punkt (Schnittpunkt der 4 Kurven) eine abwärts gerichtete Inflexion auf; die Kurven, die den Wertereihen $n = 2$ und $n = 4$ entsprechen, sind S-förmig; für die Wertereihe $n = 3$ lassen sich die Punkte auf eine Gerade eintragen, woraus zu schließen ist, daß sich das $[UO_2(CH_2BrCOO)_3]^-$-Ion in der Lösung befindet (E. Asmus [7]).

---

[8] E. A. Ostrumov, *Z. analyt. Chem.*, **106**, 244 (1936).

Werden dieselben Bezeichnungen wie in den vorhergehenden Arbeiten [1, 2] gebraucht, so beträgt die Steigung der Geraden aus der Gleichung der Form $y = Mx - N$, die durch die Beziehung

$$\frac{1}{v^n} = \frac{a_0 v_0 b_0^n \varepsilon}{V^{n+1} K_c} \cdot \frac{1}{m} - \left(\frac{b_0}{V}\right)^n \frac{1}{K_c}$$

dargestellt ist, für das System aus Abbildung 1 folgenden Wert

$$M = \frac{15.10^6\,\mathrm{l}^{-3}}{5\ \mathrm{cm}} = 3.10^6\,\mathrm{l}^{-3}\ \mathrm{cm}^{-1}$$

Man erhält den $-\frac{1}{v^3}$-Wert, der in der Berechnung von K_c mitinbegriffen ist, in dem man den Wert der Steigung der Geraden mit dem $\frac{1}{m}$-Wert für $1/v^n = 0$, der aus der graphischen Darstellung abgeleitet ist und in diesem Falle $= 10{.}56.10^6\,\mathrm{l}^{-3}$ beträgt, multipliziert.

Wird $-1/v^3$ mit diesem Wert ersetzt, so erhält man den Wert der Dissoziationskonstante K_c

$$K_c = -\left(\frac{b_0}{V}\right)^3 \cdot v^3 = \left(\frac{0.4\ \mathrm{Mol/l}}{25.10^{-3}\ \mathrm{l}}\right)^3 \cdot$$

$$\cdot 0{,}0946{,}10^{-6}\,\mathrm{l}^3 = 3{,}87.10^{-4}\ \mathrm{Mol}^3/\mathrm{l}^3.$$

Werden die Werte berücksichtigt, die für eine Reihe von Systemen erhalten wurden, so beträgt der Mittelwert der Dissoziationskonstante $K_c = 3.89 \pm \pm 0{,}02.10^{-4}\ \mathrm{Mol}^3/\mathrm{l}^3$.

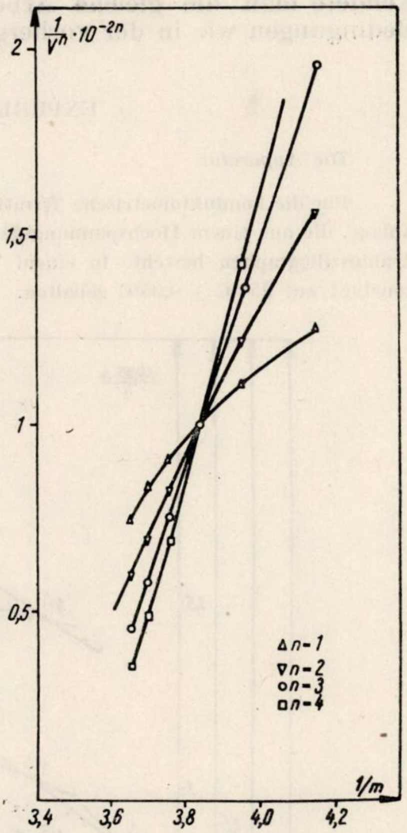


Abb. 1. – Bildung der Verbindung $[UO_2(CH_2BrCOO)_3]^-$. Bestimmung an Hand der „Geraden Methode" von E. Asmus.

Der m-Wert der der vollständigen Komplexbildung der UO_2^{2+}-Ionen entspricht, folgt aus der Beziehung die die Steigung der Geraden darstellt

$$m = \frac{3.10^6\,\mathrm{l}^{-3}\ \mathrm{cm}^{-1}.3{,}87.10^{-4}\ \mathrm{Mol}^3/\mathrm{l}^3}{4{,}096.10^3\ \mathrm{Mol}^3/\mathrm{l}^6} = 2.83,\ \mathrm{cm}^{-1}$$

Dieser Wert entspricht etwa 14 ml Pufferlösung, und wurde auch bei den anderen erforschten Systemen erhalten.

II. KONDUKTOMETRISCHE TITRATION

Für die konduktometrische Titration des Systems $UO_2^{2+}-CH_2BrCOO^-$ wendete man die gleiche Arbeitsanlage an und arbeitete in gleichen Bedingungen wie in der vorhergehenden Arbeit.[2]

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Apparatur

Für die konduktometrische Titration verbindet man eine Drahtbrücke mit einer Tesla-Anlage, die aus einem Hochspannungsgeneratoren und einem Nullindikatoren mit Kathodenstrahloszillographen besteht. In einem Thermostaten Universal U 8 wurde die Temperatur konstant auf 25° C ± 0,05°C gehalten.

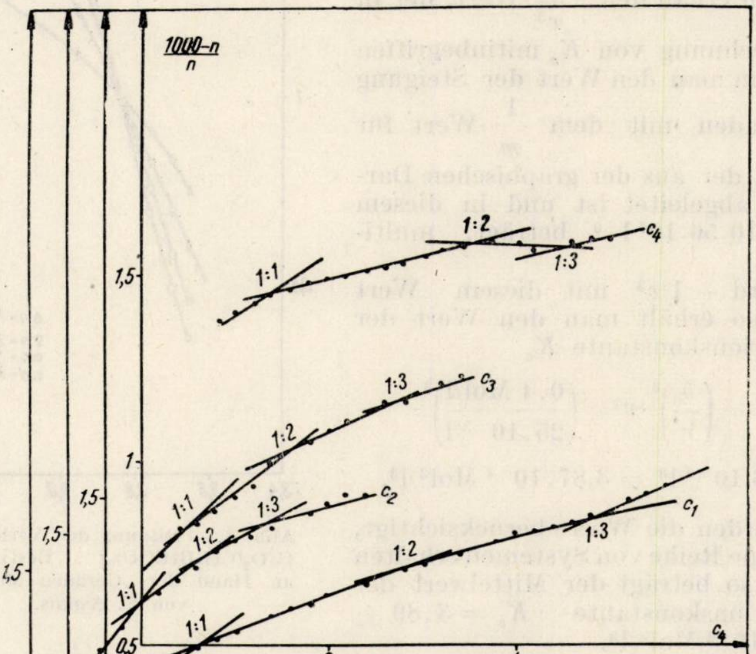


Abb. 2. — Konduktometrische Titration des $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$ mit $CH_2BrCOOH + CH_2BrCOONa$.

c_1 — 2 ml $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$ 0,1 M + 23 ml H_2O + ($CH_2BrCOOH + CH_2BrCOONa$) 0,4 M;
c_2 — 3 ml $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$ 0,1 M + 22 ml H_2O + ($CH_2BrCOOH + CH_2BrCOONa$) 0,4 M;
c_3 — 4 ml $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$ 0,1 M + 21 ml H_2O + ($CH_2BrCOOH + CH_2BrCOONa$) 0,4 M;
c_4 — 6 ml $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$ 0,1 M + 19 ml H_2O + ($CH_2BrCOOH + CH_2BrCOONa$) 0,4 M.

Es wurden *dieselben Lösungen* gebraucht wie bei der spektrophotometrischen Methode. Die Leitfähigkeit des benutzten doppeltdestillierten Wassers war der Ordnung $5.10^{-7}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$.

DISKUSSION

Wie aus Abbildung 2 ersichtlich, steigt der pH-Wert der UO_2^{2+}-Ionen enthaltenden Lösung von 1,6 auf 2,5, wenn diese mit steigenden Mengen der Pufferlösung 0,4 M $CH_2BrCOOH + CH_2BrCOONa$ versetzt wird. Im Laufe der ganzen Titration bleibt der pH-Wert beständig und die Leitfähigkeit der Lösung steigt an.

Korreliert man in der Ordinatenachse $\frac{1000-n}{n}$ (n = Anzahl der auf der Drahtbrücke gelesenen Divisionen) und in der Abszissenachse die ml-Anzahl der 0,4 M ($CH_2BrCOOH + CH_2BrCOONa$)-Lösung, die bei der Titration gebraucht wurden, erhält man 4 Kurven mit je 3 Inflexionspunkten, die den Verbindungen vom Typus ML_1, ML_2 und ML_3 entsprechen. Nach dem dritten Äquivalenzpunkt ändert der Pufferlösungsüberschuß die Leitfähigkeit des Systems nicht bedeutend.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Außer dem $[UO_2(CH_2BrCOO)_3]^-$ -Ion, das spektrophotometrisch durch die „Geraden Methode" (E. Asmus) bestimmt wurde und dessen Dissoziationskonstante $3.87 \pm 0{,}02.10^{-4}$ Mol^3/l^3 beträgt, wurden auch die Verbindungen $[UO_2(CH_2BrCOO)]^+$ und $[UO_2(CH_2BrCOO)_2]$ durch die konduktometrische Titration nachgewiesen.

SPEKTROPH

ND KONDUKTOMETRISC

O

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 53 – 57 (1965)

SPEKTROPHOTOMETRISCHES UND KONDUKTOMETRISCHES STUDIUM DES SYSTEMS UO_2^{2+}—CH_2JCOO^-

P. SPACU, FLORICA POPEA und CONSTANŢA TOHĂNEANU

Abteilung Chemie der Lanthaniden und Aktiniden,
Forschungszentrum für anorganische Chemie, Akademie der RVR
Bukarest, Spl. Independenţei 89

Eingegangen am 15. Juli 1964

Es wurde das System $UO_2^{2+} - CH_2JCOO^-$ in wäßr. Lösung spektrophotometrisch durch die „Geraden Methode" (E. Asmus) und durch konduktometrische Titration erforscht. Durch die erste Methode wurde das Komplexion $[UO_2(CH_2JCOO)_3]^-$, mit dem Mittelwert der Dissoziationskonstante $= 5 \pm 1{,}5 . 10^{-4}$ Mol^3/l^3 nachgewiesen; durch die konduktometrische Titration wurden auch die Verbindungen $[UO_2(CH_2JCOO)]^+$ und $[UO_2(CH_2JCOO)_2]$ nachgewiesen.

In einer Reihe vorhergehender Arbeiten [1-3] über die Reaktion in wäßr. Lösung des UO_2^{2+}-Ions mit einigen Halogenderivaten der Essigsäure, verfolgten wir die Änderung der Beständigkeit der durch Ersatz des Halogens im Ligandenmolekül entstandenen Verbindungen.[2, 3] Wir erforschten weiterhin das System $UO_2^{2+} - CH_2JCOO^-$ spektrophotometrisch und durch konduktometrische Titration.

I. SPEKTROPHOTOMETRISCHES STUDIUM

Wie für die anderen Systeme [1-3] führte das spektrophotometrische Studium, unter Anwendung der „Methode der kontinuierlichen Variationen"[4-6] und der der „molar ratio"[7] zu keinen aufschlußreichen Ergebnissen. Um die Verbindungen in wäßr. Lösung in den genannten Fällen

---

[1] P. Spacu und Florica Popea, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **11**, 354 (1963).

[2] P. Spacu, Florica Popea und Constanţa Tohăneanu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **14**, (1965) (unter Druck); *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 39 (1965).

[3] P. Spacu, Florica Popea und Constanţa Tohăneanu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **14** (1965) (unter Druck); *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 47 (1965).

[4] Ostromyslenski, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **42**, 1332, 1500 (1910).

[5] P. Job, *Compt. rend.*, **180**, 928 (1925).

[6] W. C. Vosburgh und C. R. Cooper, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 437 (1941).

[7] J. H. Yoe und A. E. Harwey Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 648 (1948).

nachzuweisen,[1-3] wandten wir die neuere „Geraden Methode" (E. Asmus)[8] erfolgreich an. Es wird genau wie für die Methode der „molar ratio" gearbeitet, aber in der graphischen Darstellung korreliert man in der Abszissenachse $\frac{1}{m}$, in cm ausgedrückt und in der Ordinatenachse $1/v^n . 10^{-2n}$ in l^n ausgedrückt (m = Extinktionsmodul und v = ansteigendes Ligandenvolumen).

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Apparatur

Die Extinktion wurde mit einem Spektrophotometer Universal Zeiss Jena VSU 1 bei $\lambda = 420$ mμ in Quarzküvetten mit Schichtdicke d = 3,002 cm gemessen.

Der pH-Wert der Lösungen wurde mit Lyphan Indikatorpapier für beschränkten Bereich gemessen.

Die Lösungen

Für die *0,1 M* $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$*-Lösung* wurde das entsprechende Salz (*p.a.* Lachema) in destilliertem Wasser gelöst. Der Titer wurde auf zwei Weisen bestimmt : die Lösung wurde eingedampft und zu U_3O_8 geglüht oder mit Pyridin gefällt und zu U_3O_8 geglüht.[9] Da die Lösung hydrolisiert, muß sie binnen 24 Stunden gebraucht werden.

Die Pufferlösung *0,4 M* $CH_2JCOOH + CH_2JCOONa$ wurde hergestellt, wie bereits bei den anderen Systemen beschrieben[1-3] und zwar wie von S. Ahrland für die Systeme $UO_2^{2+} - CH_2ClCOO^-$ [10] und $UO_2 - CH_2(OH)COO^-$ [11] angegeben : eine gewägte Menge CH_2JCOOH (*p.a.*) wurde mit NaOH halb neutralisiert und zum nötigen Volumen verdünnt, so daß das Verhältnis 1 : 1 $CH_2JCOOH + CH_2JCOONa$ (pH = 2,8). ist. Die Lösung hydrolisiert und setzt J^- in Freiheit, weshalb sie binnen 24 Stunden gebraucht werden muß.

ARBEITSMETHODE

Das spektrophotometrische Studium des Systems $UO_2^{2+} - CH_2JCOO^-$ wurde wie für die Systeme $UO_2^{2+} - CH_2ClCOO^-$ [2]
$UO_2^{2+} - CHCl_2COO^-$ [1]
$UO_2^{2+} - CH_2BrCOO^-$ [3]
durchgeführt.

In geeichte 25 ml-Flaschen werden je 4 ml 0,1 M $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$-Lösung gegeben, mit steigenden Mengen (1—20 ml) der Pufferlösung 0,4 M $CH_2JCOOH + CH_2JCOONa$ versetzt und bis zur Marke aufgefüllt. Der pH-Wert beträgt 2,5 für alle Proben, mit Ausnahme der Probe mit 4 ml $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$ + 21 ml Wasser, deren pH-Wert 2,2 beträgt. Die Extinktion wird bei $\lambda = 420$ mμ, 10 bis 20 Minuten nach der Mischung der Lösungen gelesen. Die Extinktion erreicht so ihren Höchstwert und die Höchstbeständigkeit. Es wurde eine Blindprobe benützt, die in denselben Bedingungen hergestellt wurde, wie jede laufende Probe.

---

[8] E. Asmus, U. Hinz, K. Ohls und W. Richley, *Z. analyt. Chem.*, **178**, 104 (1960).

[9] E. A. Ostrumov, *Z. analyt. Chem.*, **106**, 244 (1936).

[10] S. Ahrland, *Acta chem. Scand.*, **3**, 783 (1949).

[11] S. Ahrland. *Acta chem. Scand.*, **7**, 485 (1953).

In der graphischen Darstellung benützten wir ebenso wie bei den vorhergehenden Arbeiten [1–3] weder die kleinen Werte vom Beginn der Kurve, da sie große Berechnungsfehler auswirken, noch die nach der Sättigung erhaltenen großen Werte, wenn die Voraussetzung $[Me] \simeq a$, also $[Me\,Ln] \simeq 0$ nicht mehr gilt.

DISKUSSION

In der graphischen Darstellung (Abb. 1) die genau wie für die anderen erforschten Systeme [1–3] erzielt wurde, durchschneiden sich die 4 erhaltenen Kurven im isosbestischen Punkt $v = 10$ ml und $1/v^n.10^{-2n} = 1$.

Die der $n = 1$-Wertereihe entsprechende Kurve ist nach unten geknickt; die der $n = 2$-Wertereihe entsprechende Kurve verläuft ähnlich aber weniger deutlich und die der $n = 4$-Wertereihe entsprechende Kurve, obwohl S-förmig, ist einer Geraden sehr nahe, jedoch mit einer über dem isosbestischen Punkt gelegenen Inflexion. Für die $n = 3$-Wertereihe liegen die Punkte offensichtlich auf einer Geraden, so daß den Voraussetzungen von E. Asmus gemäß sich das Komplexion $[UO_2(CH_2JCOO)_3]^-$ in der Lösung befindet.

Werden dieselben Bezeichnungen wie in den vorhergehenden Arbeiten [1–3] beibehalten, erhält man den $-1/v^n$-Wert (für $n = 3$) der zur K_c-Berechnung notwendig ist, wenn man den Wert der Steigung der Geraden M, mit dem aus der graphischen Darstellung abgeleiteten $1/m$-Wert für $-1/v^n = 0$ multipliziert.

$$M = \frac{15.9.10^6\,l^{-3}}{5.2\ \text{cm}} =$$

$$= 3{,}05.10^6\,l^{-3}\,\text{cm}^{-1}$$

und $m = 3.87$ cm

$$-\frac{1}{v^3} = 3.05.10^6\,l^{-3}\,\text{cm}^{-1} \times$$

$$\times 3.87\ \text{cm} = 11.80.10^6\,l^{-3}$$

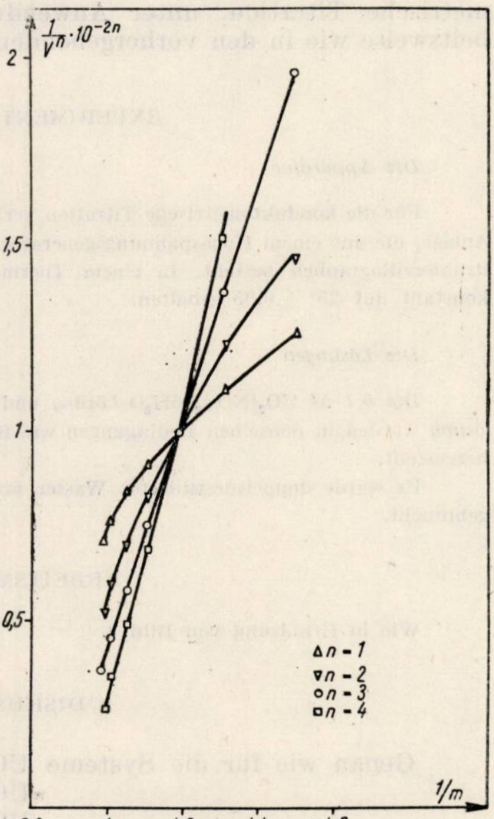


Abb. 1. — Bildung der Verbindung $[UO_2(CH_2JCOO)_3]^-$. Bestimmung an Hand der Geraden Methode (E. Asmus).

Wird dieser Wert in die Beziehung eingeführt, so erhält man

$$K_c = -\left(\frac{b_0}{V}\right)^3 v^3 = 3{,}46\,.\,10^{-4}\ \mathrm{Mol}^3/\mathrm{l}^3.$$

Werden die Werte für alle erforschten Systeme in Betracht gezogen, so beträgt der Mittelwert der Dissoziationskonstante $K_c = 5 \pm 1{,}5\,.\,10^{-4}$ Mol^3/l^3, und der der vollständigen Komplexbildung der Uranylionen entsprechende m-Wert, folgt aus der Gleichung der Geraden $m = 0{,}257\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Dieser m-Wert stellt ungefähr $v = 14$ ml der Ligandenlösung dar; diesen Wert erzielten wir auch bei den anderen erforschten Systemen.

II. KONDUKTOMETRISCHE TITRATION

In Fortführung unserer Forschungen, wandten wir die konduktometrische Titration, unter Anwendung derselben Apparatur und Arbeitsweise wie in den vorhergehenden Arbeiten [2-3] an.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Apparatur

Für die konduktometrische Titration verbindet man eine Drahtbrücke mit einer Tesla-Anlage, die aus einem Hochspannungsgeneratoren und einem Nullindikatoren mit Kathodenstrahloszillographen besteht. In einem Thermostaten Universal U8 wurde die Temperatur konstant auf 25° ± 0,05 gehalten.

Die Lösungen

Die 0,1 M $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$-*Lösung* und die *0,4 M* $CH_2JOOH + CH_2JCOONa$-*Pufferlösung* wurden in denselben Bedingungen wie für die spektrophotometrischen Bestimmungen hergestellt.

Es wurde doppeltdestilliertes Wasser mit Leitfähigkeit der Ordnung $10^{-7}\ \Omega^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}$ gebraucht.

ARBEITSMETHODE

Wie in Erklärung von Bild 2.

DISKUSSION

Genau wie für die Systeme $UO_2^{2+}-CH_2ClCOO^-$ [2]
$UO_2^{2+}-CHCl_2COO^-$ [2]
$UO_2^{2+}-CCl_3COO^-$ [2]
$UO_2^{2+}-CH_2BrCOO^-$ [3]
steigt die Leitfähigkeit der UO_2^{2+}-Ionen enthaltenden Lösung, wenn sie mit steigenden Mengen der Pufferlösung 0,4 M $CH_2JCOOH + CH_2JCOONa$

versetzt wird. Wird $\frac{1000-n}{n}$ in der Ordinatenachse und die ml-Anzahl der CH_2JCOO^--Ionen enthaltenden Lösung in der Abszissenachse korreliert, so erhält man 4 Kurven (Abb. 2), die 4 verschiedenen UO_2^{2+} - Ionenkonzentrationen entsprechen und jede je 3 Inflexionspunkte für die jeweils gleichen Verhältnisse UO_2^{2+} : Ligand 1 : 1; 1 : 2 und 1 : 3 aufweisen. Die Inflexionspunkte liegen auf der geraden Verlängerung der Titrationskurve. Nach dem dritten Inflexionspunkt beeinträchtigt der Pufferlösungsüberschuß die Leitfähigkeit des Systems nicht mehr bedeutend. Im Laufe der Titration liegt der pH-Wert stetig bei 2,5.

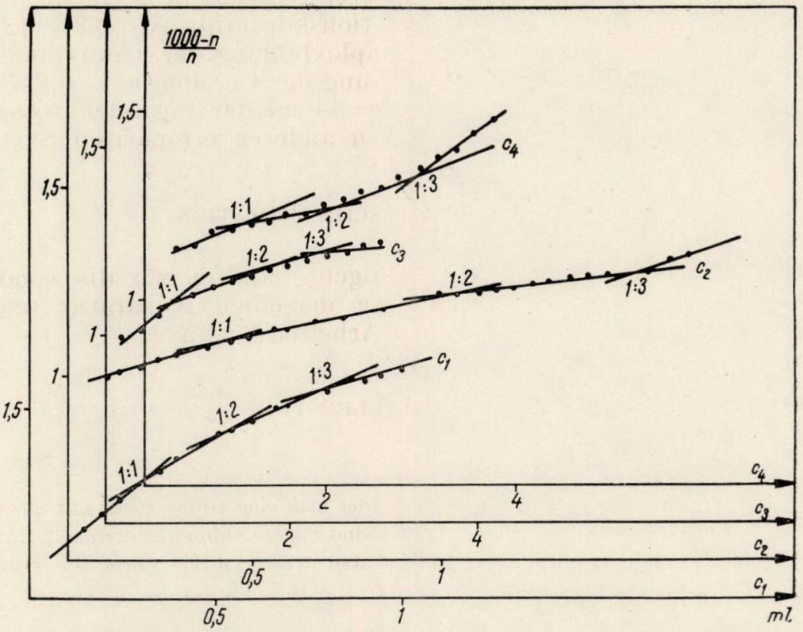


Abb. 2. — Konduktometrische Titration von $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$ mit $CH_2JCOOH + CH_2JCOONa$.

c_1 — 1 ml $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$ 0.1M + 24 ml H_2O + $(CH_2JCOOH + CH_2JCOONa)$ 0,4 M;
c_2 — 2 ml $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$ 0.1M + 23 ml H_2O + $(CH_2JCOOH + CH_2JCOONa)$ 0,4 M;
c_3 — 3 ml $UO_2(NO_3)_2 . 6H_3O$ 0.1M + 22 ml H_2O + $(CH_2JCOOH + CH_2JCOONa)$ 0,4 M;
c_4 — 4 ml $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$ 0.1M + 21 ml H_2O + $(CH_2JCOOH + CH_2JCOONa;$ 0,4 M.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

In der wäßr. Lösung des $UO_2^{2+}-CH_2JCOO^-$-Systems wurde spektrophotometrisch, durch die „Geraden Methode" (E. Asmus) das Komplexion $[UO_2(CH_2JCOO)_3]^-$, mit dem Mittelwert der Dissoziationskonstante $5 \pm 1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol^3/l^3 nachgewiesen. Durch die konduktometrische Titration wurden auch die Ionen $[UO_2(CH_2JCOO)]^+$ und $[UO_2(CH_2JCOO)_2]$ nachgewiesen.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 53—57 (1965)

Revue Roumaine de Chimie, 10, 59–65 (1965)

DER INDUKTIVEFFEKT DER HALOGENE AUF DIE BESTÄNDIGKEIT IN WÄSSRIGER LÖSUNG DER URANYLIONENVERBINDUNGEN MIT EINIGEN HALOGENDERIVATEN DER ESSIGSÄURE *

P. SPACU, FLORICA POPEA, C. LEPĂDATU und CONSTANȚA TOHĂNEANU

Abteilung Chemie der Lanthaniden und Aktiniden,
Forschungszentrum für anorganische Chemie, Akademie der RVR
Bukarest, Spl. Independenței 89

Eingegangen am 15. Juli 1964

In den vorhergehenden Arbeiten wurde die Anwesenheit in wäßr. Lösung der Komplexionen vom Typus $[UO_2(RCOO)_3]^-$ ($R = CH_2Cl$, CH_2Br, CH_2J, $CHCl_2$, CCl_3) spektrophotometrisch und durch konduktometrische Titration nachgewiesen und ihre Dissoziationskonstanten bestimmt. In vorliegender Arbeit versuchte man die von der Änderungsweise der Elektronendichte im Bereich der Uranyl-Ligand-Bindung abhängige Variation der Beständigkeit der Komplexe qualitativ zu erläutern.

Um die Richtung der Induktiveinwirkung der Substituenten auf die Beständigkeit der in den vorhergehenden Arbeiten spektrophotometrisch und durch konduktometrische Titration erforschten Komplexverbindungen[1-4] einzuschätzen, wendete man die LCBO-Methode in Hückelscher Näherung an, und zwar an Hand der Bildung von Molekülorbitalen durch Linearkombinationen der Wellenfunktionen, die den verschiedenen Bindungen im Molekül assoziiert sind.

Der Einfachheit halber betrachtete man nur den in Abbildung 1 dargestellten Liganden, wobei R verschiedene, als Pseudoatome betrachtete Gruppen darstellt (CH_3, CH_2X, CHX_2, CX_3 usw.). Man erachtete, daß die C—(C)R-Bindung schon die Induktiveinwirkung der Substituenten der „R"-Gruppe erlitten hat und verfolgte weiterhin nur die Transmission des

---

* Mitgeteilt am „Symposium on Coordination Compounds", Bratislava, September 1964.

[1] P. Spacu und Florica Popea, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **11**, 354 (1963).

[2] P. Spacu, Florica Popea und Constanța Tohăneanu, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **14** (1965) (unter Druck); *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 39 (1965).

[3] P. Spacu, Florica Popea und Constanța Tohăneanu, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.* **14** (1965) (unter Druck); *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 47 (1965).

[4] P. Spacu, Florica Popea und Constanța Tohăneanu, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.* **14** (1965) (unter Druck); *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 53 (1965).

Induktiveffekts von Bindung zu Bindung und korrelierte die von der Variation der Beständigkeitskonstante der entsprechenden Komplexverbindungen abhängige Variation der Elektronendichte der Ligand-Uranyl-Bindung[5]

$$\Gamma_{(A_1)}\begin{cases} f_1 = \dfrac{1}{2}(\varphi_2 + \varphi_3) \\ f_2 = \varphi_1 \end{cases}$$

$$\Gamma_{(B_1)}\; f_3 = \frac{1}{2}(\varphi_2 - \varphi_3).$$

Man arbeitet mit den Orbitalen der Darstellung $\Gamma_{(A_1)}$ und führt für die verschiedenen in der Berechnung auftretenden Coulombschen und Austauschintegrale folgende Bezeichnungen ein:

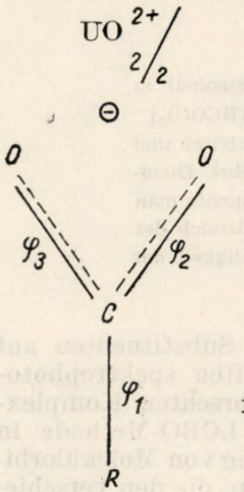


Abb. 1. — Darstellung der RCOO⁻-Gruppe (Raumgruppe C_{2v}).

$$< \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_1 > = \alpha \qquad < \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_i > = \beta$$
$$i = 2, 3$$

$$< \varphi_i | \hat{H} | \varphi_i > = \alpha_0 \qquad < \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j > = \beta_0$$
$$i = 2, 3 \qquad i \neq j \quad i, j = 2,3.$$

Man kann mit Matrixelementen

$$H_{11} = < f_1 | \hat{H} | f_1 > \; ; \quad H_{22} = < f_2 | \hat{H} | f_2 > \; ;$$

$$H_{12} = H_{21} = < f_1 | \hat{H} | f_2 >$$

folgende Determinante aufstellen

$$\begin{vmatrix} \alpha_0 + \beta_0 - E & \sqrt{2}\,\beta \\ \sqrt{2}\,\beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0.$$

Verwendet man die Wheland-Pauling[6] Substitutionen, so erhält man folgende Ausdrücke für die Energieniveaus und die Koeffizienten der Orbitalen f_1 und f_2

$$\begin{cases} \psi = c_1 f_1 + c_2 f_2 & \sum\limits_{i=1}^{2} c_i^2 = 1 \\ \psi^* = c_1^* f_1 + c_2^* f_2 & \sum\limits_{i=1}^{2} c_i^{*2} = 1 \end{cases}$$

[5] I. M. Kolthoff, Ph. J. Elving und E.B. Sandell, „Treatease on Analytical Chemistry". Part I, Theory and Practice .Bd. I, Intersc. Publ. Inc., New York, 1959, S. 423.

[6] G. Wheland und C. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, **5**, 2086 (1935).

$$E_2 = \frac{1}{2}\left[\alpha+m-\sqrt{(\alpha-m)^2+8\beta^2}\right] \begin{cases} c_1^{*2} = \dfrac{1}{2} + \dfrac{\alpha-m}{2\sqrt{(\alpha-m)^2+8\beta^2}} \\ c_2^{*2} = \dfrac{1}{2} + \dfrac{m-\alpha}{2\sqrt{(\alpha-m)^2+8\beta^2}} \end{cases}$$

$$E_1 = \frac{1}{2}\left[\alpha+m+\sqrt{(\alpha-m)^2+8\beta^2}\right] \begin{cases} c_1^{2} = \dfrac{1}{2} + \dfrac{m-\alpha}{2\sqrt{(\alpha-m)^2+8\beta^2}} \\ c_2^{2} = \dfrac{1}{2} + \dfrac{\alpha-m}{2\sqrt{(\alpha-m)^2+8\beta^2}} \end{cases}$$

wo $m = \alpha_0 + \beta_0 = \text{konst.}$

Da die Wechselwirkung zwischen den Bindungen verhältnismäßig klein ist (β, β_0 klein), kann im allgemeinen angenommen werden, daß das Differenzenmodul $|\alpha - m| > \beta$.

In diesem Falle (es wird auch die Darstellung $\Gamma(B_1)$ berücksichtigt) lautet das energetische System des Moleküls wie auf Seite 62 aus Abbildungen 2 und 3 ersichtlich.

Unter Anwendung der von E. Hückel[7] angegebenen Beziehungen sind die Elektronendichten der Bindungen in geradem Verhältnis zu

$$\frac{\rho_{C=O}}{\rho_{C-R}} = \text{prop.}\,\frac{c_1^2}{c_2^2} = \text{prop.}\,\frac{2\beta^2}{(\alpha-m)^2+2\beta^2} \quad \text{für das } E_1\text{-Niveau}$$

und

$$\frac{\rho_{C=O}}{\rho_{C-R}} = \text{prop.}\,\frac{c_1^{*2}}{c_2^{*2}} = \text{prop.}\,\frac{(\alpha-m)^2+2\beta^2}{2\beta^2} \quad \text{für das } E_2\text{-Niveau.}$$

Je elektronegativer das Pseudoatom „R" ist, desto größer werden die Werte der α- und β-Integrale. Für den I. Fall sinkt die Verhältniszahl $\frac{c_1^2}{c_2^2}$; da $\sum_{i=1}^{2} c_i^2 = 1$, sinkt $\rho_{C=O}$ für das E_1-Niveau.

Für das obere E_2-Niveau findet die Variation der Elektronendichte in umgekehrter Ordnung statt.

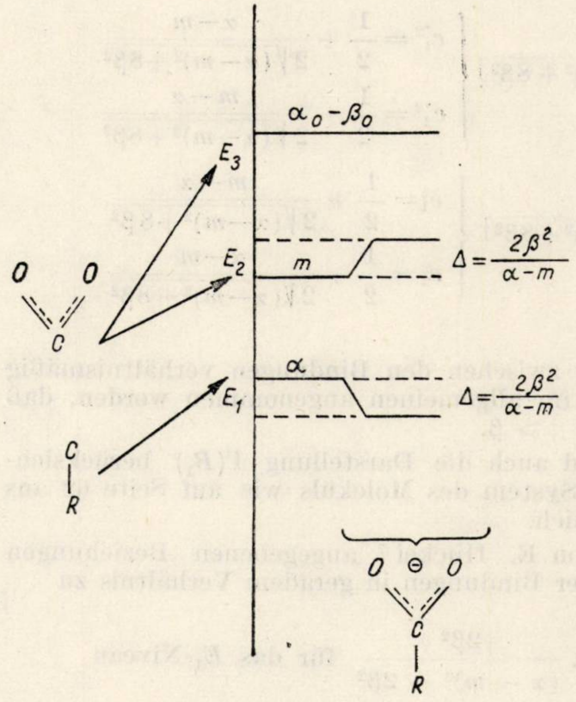
Die Verminderung der Dichte der Verbindungselektronen $C=O$ vom Grundniveau und der Übergang eines Teils davon auf ein höheres Energieniveau (E_2), bewirkt für diese Bindungen eine Elektronendichteverminderung im E_1-Niveau und folglich die Elektronegativitätssteigerung bei den $C=O$-Bindungen. Diese Verminderung wird auf Kosten der Elektronendichte des Bereichs der $COO^- - UO_2^{2+}/2$ -Bindung kompensiert. Die Ligand-Uranyl-Bindung wird desto schwächer sein, je stärker elektronegativ das alle betrachteten Induktivprozesse von Bindung zu Bindung auslösende Pseudoatom „R" ist.

---

[7] E. Hückel, *Z. Physik*, **70**, 204 (1934).

[8] S. Ahrland, *Acta Chem. Scand.*, **5**, 199 (1951).

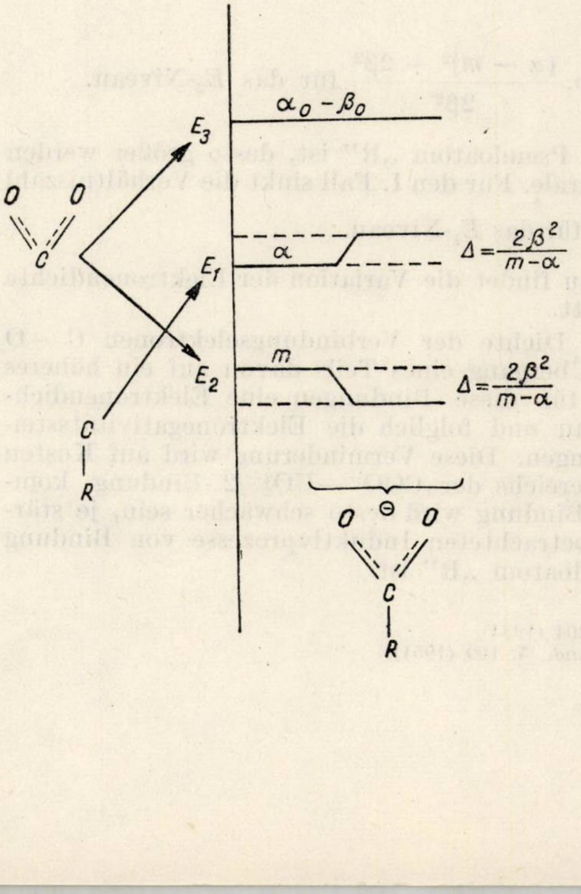
I. Fall $\alpha > m$.



$\alpha_0 - \beta_0$
E_3
O
O
C
E_2
m
$\Delta = \frac{2\beta^2}{\alpha - m}$
α
E_1
$\Delta = \frac{2\beta^2}{\alpha - m}$
C
R
O
Θ
O
C
R

Abb. 2. — Energetisches System von RCOO⁻ für $\alpha > m$.

II. Fall $\alpha < m$.



$\alpha_0 - \beta_0$
E_3
O
O
C
α
$\Delta = \frac{2\beta^2}{m - \alpha}$
E_1
m
E_2
$\Delta = \frac{2\beta^2}{m - \alpha}$
C
R
O
Θ
O
C
R

Abb. 3. — Energetisches System von RCOO⁻ für $\alpha < m$.

Es ist zu erwarten, daß auch die Beständigkeitskonstanten der Komplexverbindungen zusammen mit der Steigerung der Elektronegativität der „R"-Gruppe, d.h. zusammen mit der Verminderung der Elektronendichte des Bereichs Ligand-Uranyl sinken. Ähnliche Schlüsse lassen sich auch für den II. Fall folgern.

DISKUSSION

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, findet die Variation der Beständigkeitskonstante mit einem starken 10^{-3}-Sprung von den Komplexionen mit $R = CH_3$ zu denen mit $R = CH_2Cl$ statt. Der Sprung wird von der großen Elektronegativitätsdifferenz zwischen diesen beiden Gruppen verursacht.

Tabelle 1

Beständigkeitskonstanten der Komplexionen $[UO_2(RCOO)_3]^-$

R	K Mol^3/l^3
CH_3	2,2 (S. Ahrland)[8]
CH_2Cl	$2,35 \cdot 10^{-3}$
$CHCl_2$	$5,05 \cdot 10^{-3}$
CCl_3	0

Tabelle 2

Dissoziationskonstanten der freien Säuren

RCOO−H	K_d
$R = CH_3$	$1,75 \cdot 10^{-5}$
$R = CH_2Cl$	$1,55 \cdot 10^{-3}$
$R = CHCl_2$	$5 \cdot 10^{-2}$
$R = CCl_3$	$3 \cdot 10^{-1}$

Wegen den verhältnismäßig kleinen Elektronegativitätsdifferenzen zwischen den $R = CH_2Cl$-und $CHCl_2$-Gruppen und der großen Entfernung von der Uranyl-Ligand-Bindung ist die Differenz zwischen den mittelbaren Induktiveffekten dieser Gruppen sehr klein. Es folgt daraus, daß die Differenzen zwischen den Beständigkeitskonstanten der Komplexverbindungen, wo $R = CH_2Cl$, $CHCl_2$, fast zu vernachlässigen oder jedenfalls sehr klein sein werden. Tatsächlich weisen die Werte der Beständigkeitskonstanten der Komplexionen mit $R = CH_2Cl$ und $CHCl_2$ dieselbe Größenordnung auf; für das Komplexion mit $R = CCl_3$, konnte die Beständigkeitskonstante nicht bestimmt werden. Es wird bemerkt, daß die Dissoziationskonstanten der freien Säuren im selben Sinne variieren.[9a–d]

Die Dissoziationskonstanten der Säuren steigen umso mehr je mehr Halogenionen ins Molekül eingeführt werden.[10] Eine etwa 10^2 starke Variation der Dissoziationskonstanten von $R = CH_3$ zu $R = CH_2Cl$ ist von der großen Differenz zwischen den Elektronegativitäten der beiden

---

[9] Landolt-Börnstein, „Physikalisch-Chemische Tabellen", Springer Verlag, Berlin, 1912; a) S. 1141; b) S. 1137; c) S. 1139; d) S. 1151; e) S. 1144; f) S. 1136; g) S. 1151.

[10] E. S. Gould, „Mechanism and Structure in Organic Chemistry", 2. Ausg., Holt, Rinehart and Winston, New York, 1962, S. 204.

Gruppen verursacht, worauf eine gelinde Variation der Größenordnung etwa 10^1 folgt.

Die Beständigkeitskonstanten der Komplexverbindungsreihe mit $R = CH_3$, CH_2X, mit $X = J$, Br, Cl sind in Tabelle 3 wiedergegeben.[3-4]

Von den Komplexverbindungen mit $R = CH_3$ bis zu denen mit $R = CH_2J$ variiert die Beständigkeitskonstante stark, was durch die Substitution eines Wasserstoffatoms durch ein Halogenatom markiert wird, wodurch die Elektronegativität der R Gruppe stark gesteigert wird. Wegen der kleinen Differenzen zwischen den mittelbaren Induktiveffekten der Komplexverbindungen mit $R = CH_2Cl$, CH_2Br, CH_2J, weisen die Beständigkeitskonstanten der entsprechenden Komplexionen dieselbe Größenordnung auf. Wie bei der ersten Komplexverbindungsreihe macht sich ein Antiparallelismus zwischen der Variation der Beständigkeitskonstanten der Komplexverbindungen und der Variation der Dissoziationskonstanten der entsprechenden freien Liganden bemerkbar [9 a,b,e,f] (Tabelle 4).

Tabelle 3

Beständigkeitskonstanten der Komplexionen $[UO_2(RCOO)_3]^-$

R	K Mol³/l³
CH_3	2,2
CH_2J	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$
CH_2Br	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
CH_2Cl	$2{,}35 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 4

Dissoziationskonstanten der freien Säuren

RCOO–H	K_d
$R = CH_3$	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$
$R = CH_2J$	$7{,}5 \cdot 10^{-4}$
$R = CH_2Br$	$1{,}38 \cdot 10^{-3}$
$R = CH_2Cl$	$1{,}55 \cdot 10^{-3}$

Ebenfalls ist eine starke Steigerung der Dissoziationskonstanten bei den Säuren von $R = CH_3$ zu $R = CH_2J$ zu bemerken, die von der bedeutenden Steigerung der Elektronegativität zwischen diesen Gruppen hervorgerufen ist und von einer sehr kleinen Variation, ohne Änderung der Größenordnung für CH_2Br, CH_2Cl, gefolgt ist.

Es kann also gefolgert werden, daß die in dieser Arbeit dargestellte Theorie der Induktiveffekte der Substituenten, die Variation der Beständigkeitskonstanten der Komplexverbindungen qualitativ erläutert. Bei den Komplexverbindungen des Uranylions mit Essigsäurederivaten vom Typus $[UO_2(RCOO)_3]^-$ steigt die Beständigkeit im allgemeinen in dem Maße in dem die eingeführte R-Gruppe weniger elektronegativ ist.

Die dargestellte Theorie ist interessant, weil auf Grund der Erörterungen, die R-Gruppe derart gewählt werden kann, daß ihr mittelbarer Induktiveffekt im Sinne der Beständigkeitssteigerung der gebildeten Komplexverbindungen wirkt, wodurch die Synthese und Trennung dieser Komplexverbindungen aus der Lösung ermöglicht wären. Es ist offensichtlich, daß in diesem Fall die R-Gruppe Elektrodonor-Eigenschaften aufweisen muß.

In diesem Sinne müßte ein Derivat vom Typus $C(CH_3)_3COOH$ mit dem Uranylion beständigere Komplexionen ergeben, als mit den entsprechenden Essigsäurederivaten. Ein Beweisgrund dafür wäre der bemerkte Antiparallelismus zwischen der Variation der Beständigkeitskonstante der Komplexverbindungen und der Variation der Dissoziationskonstanten der Säuren der freien Liganden 9[a, g] (Tabelle 5).

Tabelle 5

Dissoziationskonstanten der freien Säuren

RCOO–H	K_d
R = CH_3	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$
R = $C(CH_3)_3$	$9{,}8 \cdot 10^{-6}$

Die Dissoziationskonstante sinkt beim Übergang von CH_3COOH zu $C(CH_3)_3COOH$. Es ist vorauszusehen, daß auch die Beständigkeitskonstanten der Komplexverbindungen von R = CH_3 bis R = $C(CH_3)_3$ ansteigen würden.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 67–75 (1965)

BESTIMMUNG VON GALLIUM IN BAUXITEN MIT HILFE VON KRISTALLVIOLETT

CORIOLAN DRĂGULESCU und POLIXENIA COSTINESCU

Technische Hochschule und Institut für Erdöl, Erdgas und Geologie, Bukarest

Eingegangen am 8. April 1964

Es wurde der Gehalt an Gallium in Bauxiten unter Zuhilfenahme von Kristallviolett bestimmt. Das komplexe Anion $[GaCl_4]^-$ bildet mit dem Farbstoffkation in salzsaurem Medium (HCl 6N) eine in Wasser unlösliche Verbindung, welche in organischen Lösungsmitteln extrahiert wird. Die Bestimmung des Galliums mit Kristallviolett wurde mit aufgeschlossenen Mineralen sowohl in Gegenwart von fremden Ionen (Methode B) als auch nach einer Extraktion mit Äthyläther durchgeführt. Die Genauigkeit der Methode wurde nach Sandell unter Verwendung von Oxin als Reagens geprüft. Die Bestimmung des Galliums mit Kristallviolett ist eine rasche Methode insbesondere in der direkten Variante (B), welche zur Schnellbestimmung dieses Elements neben Aluminium dienen kann.

Die Gegenwart von Gallium wurde im allgemeinen in den Mineralien derjenigen Elemente festgestellt, welche es im Periodischen System umgeben und zwar von Aluminium, Zink, Germanium und Indium, so wie dies aus dem geochemischen Stern des Galliums[1] ersichtlich ist.

V. I. Vernadski, der Begründer der modernen Geochemie,[2] hat gezeigt, daß der gegenwärtige Zustand der Elemente nur ein Entwicklungsstadium dauernder Prozesse ihrer Umgruppierung ist, die von inneren Faktoren abhängen (insbesondere von der atomaren Struktur der elektronischen Hüllen), sowie von äußeren Faktoren—äußere thermodynamische Bedingungen und das Milieu, in welchem die Migration stattfindet.

So erklärt sich das Vorhandensein von Gallium in den Aluminiummineralen durch das Phänomen der isomorphen Substitution,[3–5] in welcher die wesentliche Rolle der Größe des ionischen Halbmessers zukommt: 0,57 Å für Al^{3+} und 0,62 Å für Ga^{3+}. Der geringe Unterschied von 0,05 Å ermöglicht den Ersatz der Aluminiumione im Bauxitnetz durch Galliumione, isovalente endocriptische Substitution.

---

[1] A. N. Zelikman, G. V. Samsonov und O. R. Krein, „Metalurgia redkikh metalov", Metalurgizdat, Moskau, 1954, S. 304.

[2] Fl. Popea, M. N. Filipescu, L. und A. Steclaci, „Prospecţiunea geochimică", Editura Tehnică, Bukarest, 1962, S. 15.

[3] V. M. Goldschmidt, „Geochemistry", At the Clarendon Press, Oxford, 1954, S. 319.

[4] Mason Brian, „Principles of Geochemistry", 2. Ausg., John Wiley & Sons Inc., London, 1960, S. 134.

[5] K. Rankama und Th. G. Sahana, „Geochemistry", The University of Chicago Press, Chicago, 1950, S. 720.

Die galliumreichhaltigsten Mineralien in Rumänien sind die Bauxite, was für eine zukünftige Extraktion die Bestimmung des Galliums in dieser Rohstoffquelle notwendig macht.

Unter den zahlreichen Methoden zur Bestimmung des Galliums haben sich die kolorimetrischen und fluorometrischen Methoden als sehr empfindlich erwiesen, welche die volumetrischen und gravimetrischen Methoden erfolgreich ersetzen, da sich mit ihrer Hilfe das Gallium in Mengen der Größenordnung von Mikrogrammen mit Leichtigkeit nachweisen und bestimmen läßt. Zu diesem Zweck wurden zahlreiche organische Reagensmittel verwandt, darunter: Aluminon,[6-8] Alumokresol,[9] Oxin und seine Abkömmlinge,[10-18] Morin und Morinkupferon,[19-21] Quercetin,[22] Alizarin und Chinalizarin,[23-25] Azoicisolochromfarbstoffe,[26-27] Sulfo-naphthol-azoresorzin und andere Azofarbstoffe,[28-30] Gallion,[31-32]

---

[6] E. Rinck und P. Feschotte, *Bull. Soc. chim. France*, **1957**, 230.

[7] R. B. Carey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 216 (1927).

[8] L. A Molot und L. M. Kulberg, *Zhur. analit. Khim.*, **11**, 198 (1956).

[9] L. M. Kulberg, *Ukrain. khim. Zhur.*, **21**, 256 (1955).

[10] E. B. Sandell, *Ind. Eng. Chem. Anal.*, **13**, 844 (1941).

[11] E. B. Sandell, *Analyt. Chem.*, **19**, 63 (1947).

[12] J. W. Collat und L. B. Rogers, *Analyt. Chem.*, **27**, 961 (1955).

[13] W. Gellmann und F. W. Wrigge, *Z. anorg. Chem.*, **209**, 129 (1952).

[14] Polixenia Costinescu und Mariana Aroneanu, *Metalurgia şi construcţia de maşini*, **12**, 755 (1960).

[15] C. L. Luke und M. Campbell, *Analyt. Chem.*, **28**, 1340 (1956).

[16] R. G. W. Hollingshead, *Analyt. Chim. Acta*, **12**, 201 (1955).

[17] Inge Maria Ladenbauer und O. Slama, *Mikrochim. Acta*, **1956**, 1219.

[18] Patrovsky, *Chem. listy*, **1953**, 1338.

[19] A. I. Busev und E. P. Skrobot, *Vestnik Moscov. Univ. Ser. Khimii*, **4**, 199 (1959).

[20] L. B. Bradas, F. Feigl und F. Hecht, *Mikrochim. Acta*, **1954**, 269.

[21] J. Michel, *Chem. listy*, **50**, 77 (1956).

[22] D. Gr. Constantinescu, Rodica Oţeleanu und G. Baiulescu, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Fil. Iaşi*, **8**, 89 (1957).

[23] N. S. Poluektov, *Mikrochem.*, **19**, 248 (1936).

[24] E. Pitsch, *Z. anorg. Chem.*, **220**, 219 (1934).

[25] H. H. Willard und H. C. Fogg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 40 (1937).

[26] J. A. Redley, *Analyst*, **68**, 369 (1943).

[27] Inge Maria Ladenbauer, J. Korkisch und F. Hecht, *Mikrochim. Acta*, **1955**, 1076.

[28] V. A. Nazarenko und S. I. Vinkovetskaia, *Zhur. analit. Khim.*, **13**, 327 (1958).

[29] N. S. Poluektov und N. K. Kiseleva, *Zhur. analit. Khim.*, **13**, 555 (1958).

[30] I. M. Korenman, F. R. Selanov und S. D. Cunsin, *Zhur. analit. Khim.*, **15**, 36 (1960).

[31] A. M. Lukin und G. B. Zavarhina, *Zhur. analit. Khim.*, **13**, 66 (1958).

[32] G. G. Karanovich, L. A. Ivanova und B. L. Podolskaya, *Zhur. analit. Khim.*, **13**, 439 (1958).

Rhodamin,[33-41] Pyrolidendithiocarbamat,[42] Glanzgrün, [43-45] 2,2′,4′-Trioxy-5-chlor-1,1′-azobenzol-5-sulfonsäure, [46] Cyanoformazan, [47, 48] Antipyrinfarbstoffe,[49] Methylviolett,[50] und Malachitgrün.[51]

Von besonderem Interesse ist die Galliumbestimmung mit Hilfe von basischen Farbstoffen aus der Triphenylmethanklasse. Die Kationen dieser Farbstoffe bilden im 6N salzsauren Medium mit dem komplexen Anion $GaCl_4^-$ Verbindungen, welche mit organischen Lösungen extrahiert werden können.

Interessante Ergebnisse wurden bei der Benutzung von Kristallviolett aus dieser Farbstoffklasse erzielt, das von der Bestimmung von Thallium,[52-53] Antimon,[54-56] Iridium,[57] Indium[58] und Zinn[59] bekannt ist.

Untersucht wurde die Verbindung des Anions $GaCl_4^-$ mit dem Kristallviolettkation und zwar in bezug auf die Extraktionsweise desselben mit organischen Lösungsmitteln, den molaren Extinktionskoeffizienten, den Einfluß der Salzsäurekonzentration, der Farbstoffkonzentration, des

---

[33] H. Onishi, *Analyt. Chem.*, **27**, 832 (1955).

[34] H. Onishi und E. B. Sandell, *Analyt. Chim. Acta*, **13**, 159 (1955).

[35] V. S. Saltykova und E. A. Fabrikova, *Zhur. analit. Khim.*, **13**, 63 (1958).

[36] F. Culkin und J. P. Riley, *Analyst*, **83**, 208 (1958).

[37] G. J. Kulcsar und M. Novokova Kulcsar, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **12**, 255 (1961).

[38] V. Armeanu und Polixenia Costinescu, *Bul. Inst. Politeh. Iași*, **8**, 123 (1962).

[39] V. Gluck und S. Ioan, *Rev. Chim.*, (*București*), **9**, 551 (1962).

[40] D. P. Scherbov und V. I. Ivankova, *Zavodskaya Lab.*, **24**, 667 (1958).

[41] V. Patrovsky, *Chem. listy*, **48**, 537 (1954).

[42] W. Gellmann, H. Bode und E. Kunkell, *Z. analyt. Chem.*, **148**, 161 (1955).

[43] V. K. Kuznetsova und N. A. Tananaeva, *Nauchnye doklady vysshei shkoly, Khimia i khimicheskaya tekhnologya*, **2**, 289 (1959).

[44] V. Armeanu und Polixenia Costinescu, *Anal. Şti. Univ. „Al. I. Cuza'', Iași, Sect.I.*, **6**, 943 (1960).

[45] Kazuyoshi Hagiwara, Masonori Nakane, Yasuaki Osumi, Eüchi Ishii und Yoshizo Miyake, *Japan. Analyst*, **10**, 1374 (1961) ; *Z. analyt. Chem.*, **194**, 69 (1963).

[46] A. M. Lukin und R. A. Bozhevolnov, *Zhur. analit. Khim.*, **15**, 43 (1960).

[47] M. I. Ermakova, N. I. Vasilieva und I. Ia. Petrovskii, *Zhur. analit. Khim.*, **16**, 8 (1961).

[48] N. L. Vasilieva und M. I. Ermakova, *Zhur. analit. Khim.*, **18**, 43 (1963).

[49] A. I. Busev, L. M. Skrelkova und V. P. Zhivopistev, *Zhur. analit. Khim.*, **17**, 685 (1962).

[50] V. K. Kuznetsova und N. A. Tananaeva, *Zhur. neorg. Khim.*, **6**, 476 (1961).

[51] J. Jankovsky, *Talanta*, **2**, 29 (1959).

[52] G. V. Efremov und V. A. Galibin, *Uchenie Zapiski. Leningrad. Univ.* Ser. Khim.-Nauk., *211*, **15**, 83 (1957).

[53] S. D. Guriev und E. P. Skrobot, *Analiz rud tvetnykh Metalov i produktov ikh pererabotki*, **12**, 79 (1956) ; *Chem. Abstr.*, **51**, 6428 g (1957).

[54] King Hung Tsao, Yun Chieng Loo und Teng Han Tang, *Yao Hsueh Pao*, **4**, 107 (1956) ; *Chem. Abstr.*, **42**, 6059 e (1958).

[55] I. I. Lurie und T. V. Zaglodina, *Zavodskaya Lab.*, **24**, 133 (1958).

[56] Josef Jenik, *Chem. listy*, **51**, 1216 (1957).

[57] G. H. Anyers und W. T. Bolleter, *Analyt. Chem.*, **29**, 72 (1957).

[58] Sheng-Chieh Hsü und Ching-Chi Wang, *K'o Hscüch Tiung Pao*, **13**, 430 (1959) ; *Chem. Abstr.*, **54**, 4260 g (1960).

[59] L. Ducret und H. Maurel, *Analyt. Chim. Acta*, **21**, 79 (1959).

Verbindungsverhältnisses zwischen dem Ion $GaCl_4^-$ und dem organischen Kation, die Beständigkeit dieser Verbindung usw. [60]

Ferner wurde die Struktur dieser Verbindung – des Chlorgallats von Kristallviolett – untersucht, das in Chloroform mit Azeton extrahiert wurde, durch Durchführung der Absorptionsspektren im Ultrarot, sowohl des Kristallvioletts als auch des Chlorgallats des Kristallvioletts. Diese Spektren wurden mit Hilfe eines Spektrophotometers UR 10 (C. Zeiss-Jena) erhalten, unter Benutzung der K Br-Preßtechnik. Auf diese Weise wurde der Effekt der Bildung der Verbindung zwischen dem komplexen Anion $GaCl_4^-$ und dem Kation des Kristallvioletts verfolgt.

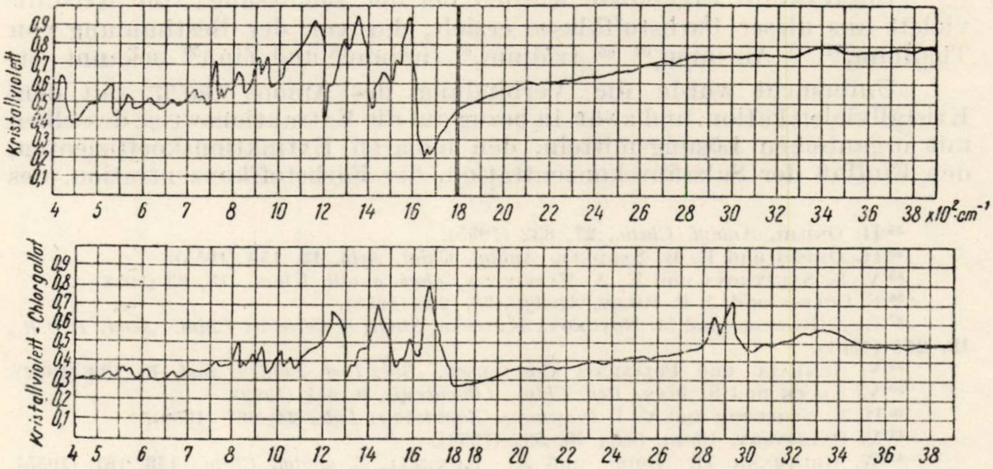


Abb. 1

Zur Gewinnung des Kristallviolett-chlorgallats wurden wiederholte Verdampfungen bei niederem Druck der Chloroformlösungen durchgeführt, in welchen diese Verbindung ausgezogen wurde.

Das Spektrum des Kristallviolettkations weist keine Unterschiede infolge seiner Verbindung mit dem komplexen Ion $GaCl_4^-$ auf, welcher Befund mit den Literaturangaben in vollem Einklang steht, welche zeigen, daß bei der Komplexbildung die sich aufzeigenden Schwingungsfrequenzen in der Hauptsache der Wechselwirkung zwischen dem zentralen Metallion und den koordinierten Gruppierungen zuzuschreiben sind. [61] Die Wechselwirkungen, welche der Zelle im kristallinen Netz oder den Ionen außerhalb der Koordinationssphäre zuzuschreiben sind, können vernachlässigt werden, was auch für den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Fall hervorgehoben wurde, in welchem die gewonnenen Spektren zeigen, daß die Schwingungsfrequenzen unverändert bleiben (Abb. 1). Hieraus geht hervor, daß die erhaltene Verbindung ein Salz ist, in welchem die Struktur des Farbstoffs unverändert bleibt.

---

[60] V. Armeanu und Polixenia Costinescu, Handschrift.

[61] Kazuo Nakamoto, Junnosuke Fujita, Shizuo Tanaka und Maschisa Kobayaschi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 4905 (1957).

Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen wurden die Arbeitsbedingungen zur Bestimmung des Galliums in Bauxiten mit Hilfe von Kristallviolett festgestellt.

Es wurde auf zwei Arten vorgegangen: es wurde das Gallium bestimmt sowohl nachdem es vorher von den anderen Ionen durch Extraktion mit Äthyläther ausgezogen wurde (Methode A), als auch direkt in Gegenwart der fremden Ione (Methode B).

Im Verfahren der vorhergehenden Trennung des Galliums mit Äthyläther wurde die Extraktion nur zweimal wiederholt, da die Berechnung zeigt, daß die Extraktion bereits nach einer einzigen Extraktion vollständig ist.

In stark saurer Lösung im Gleichgewicht kann man schreiben[62]:

$$\begin{array}{lcll}
GaCl_4^- & \rightleftarrows & GaCl_3 + Cl^- & K_1 = 10^{-0,6} \\
GaCl_3 & \rightleftarrows & GaCl_2^+ + Cl^- & K_2 = 10^{-1,7} \\
GaCl_2^+ & \rightleftarrows & GaCl^{2+} + Cl^- & K_3 = 10^{-2,2} \\
GaCl^{+2} & \rightleftarrows & Ga^{3+} + Cl^- & K_4 = 10^{-1,3} \\
\hline
 & & & K = 10^{-5,8}
\end{array}$$

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das in Salzsäure 6N (100 μg/ml) gelöste Gallium sich praktisch vollständig in Form von $GaCl^-_4$ befindet, mit Ausnahme des Anteils, in welchem dieses nach den obigen Schemata dissoziiert ist, so daß

$$[GaCl_4^-] = 1,434.10^{-3} \text{ Mol/l},$$

und daß in salzsaurer Lösung $[Cl^-] = 6$ ist, führt die Beziehung

$$\frac{[Ga^{3+}]\,[Cl^-]^4}{[GaCl_4^-]} = K = 10^{-5,8} = 1.585.10^{-6}$$

zu

$$[Ga^{3+}] = \frac{1.585.10^{-6} \cdot 1,434.10^{-3}}{6} = 3,77 \,.\, 10^{-10} \text{ Mol.}$$

Die nichtextrahierte Menge: $3,77.10^{-10}$ Mol $= 3,77.10^{-10}.69,72.10^6 = 2,63.10^{-2}$ μg Gallium stellt das vernachläßigbare Verhältnis von etwa 0,02% Metall dar, das sich der Bestimmung bei einem einzigen Extraktionsvorgang entziehen würde.

VERSUCHSTEIL

Apparatur: Die Messung der Extinktion wurde mit dem elektronischen Spektrophotometer Jobin-Yvon in Glasschalen mit einer Schichtdicke von 1 cm durchgeführt.

---

[62] K. A. Kraus, F. Nelson und C. W. Smith, *J. Phys. Chem.*, **58**, 11 (1954).

Reagensmittel:

1. Gallium-Vergleichslösung, hergestellt durch Lösung des Metalls in Salzsäure 6N und Wasserstoffsuperoxyd (auf dem Wasserbad) und Verdünnung mit Salzsäure 6N; es wurde mit zwei Vergleichslösungen mit einem Gehalt von 1 μg bzw. 5 μg/ml gearbeitet.

2. Mit Salzsäure gesättigter Äthyläther 1 : 1; der Äthyläther wurde zuerst von Peroxyden befreit[34] und hieraud mit Salzsäure 6N geschüttelt, welche Natriumsulfit zur Stabilisierung enthielt.

3. Salzsäure 6N und mit Äthyläther gesättigte Salzsäure 6N.

4. Metallisches Cadmium in Schwammform (erhalten durch Elektrolyse von Cadmiumsulfat bei einer Stromdichte von 30 A/dm^2 unter Benutzung von Bleiplatten als Elektroden)·

5. Lösung von 20 % $TiCl_3$, die in frisch bereitetem Zustand verwendet wird durch Durchleiten durch eine Reduktionssäule mit metallischem Cadmium.

6. Lösung von 2 % Kristallviolett in Salzsäure 6N, welche 0,005 g Diphenylamin in 0,5 ml Äthylalkohol enthält.

7. Chloroform-Azeton 6 : 1.

8. Chloroform-Acetylazeton 6 : 1.

ARBEITSWEISE

Methode A umfaßt die vorherige Extraktion von Chlorgallium:

1. Etwa 0,25 g fein verriebenes Bauxit wird in einem Platintiegel mit Schwefelsäure und Flußsäure und anschließend mit $K_2S_2O_7$ aufgeschlossen. Die Schmelze wird mit Salzsäure 6N in der Wärme aufgenommen, um das ganze lösliche Material in Lösung zu bringen; nach einer halben Stunde wird durch ein unbefeuchtetes Blaubandfilter zur Entfernung des unlöslichen Rückstandes ($CaSO_4$ usw.) filtriert. Es wird mit 5 ml Wasser gewaschen und das Filtrat mit dem Waschwasser in einem 25 ml-Kolben gesammelt. Es werden ungefähr 0,5 g metallisches Cadmiumpulver für die Zementierung der Schwermetalle zugefügt. Zur Zementierung kann auch Silbermetall[11] oder Quecksilber[12] benutzt werden. Hierauf wird die Lösung bis zur Entfärbung durch vollständige Reduktion des Eisens geschüttelt, was 15 bis 20 Minuten dauert. Es werden 5 ml konz. Salzsäure hinzugefügt und hierauf mit 25 ml Salzsäure 6N aufgefüllt.

2. Zur Abtrennung des Galliums wird Äthyläther benutzt. Es werden 20 ml aus dem Meßkolben entnommen und in einen vorher mit Salzsäure 6N gewaschenen Scheidetrichter übergeführt. Hierauf wird zu der zu analysierenden Lösung 0,5 g Titanchlorür und eine gleiche Menge Äthyläther hinzugegeben. Anschließend wird 2 Minuten anfangs leicht geschüttelt unter Öffnung des Pfropfens zum Druckausgleich. Die wäßrige Phase wird in einem anderen, mit äthergesättigter Salzsäure gewaschenen Trichter getrennt, es werden einige Tropfen Titanchlorür zugefügt und der Auszug mit 5 ml Äthyläther wiederholt, während 1 Minute lang geschüttelt wird. Hierauf wird die wäßrige Schicht verworfen und die Ätherschicht mit der ersten Schicht vereinigt und der Trichter mit 1—2 Tropfen Äther gewaschen. Die vereinigten Ätherextrakte werden durch Ausschütteln mit 2—3 ml äthergesättigter Salsäure gewaschen. Nach Abtrennung der Waschsäure wird der Ätherextrakt unter Waschen der Trichterwände mit 2—3 ml Wasser in einen 50 ml Becher übergeführt. Nach Zugabe von 0,5 ml 10 %iger Natriumchloridlösung in den Becher, wird mit einem Uhrglas bedeckt und der Äther vorsichtig auf einem Wasserbad abgedampft, worauf zur Trockne eingedampft wird.

3. Der Rückstand wird abgekühlt, mit 2 ml Salzsäure 6N aufgenommen, in einen 25 ml-Scheidetrichter übergeführt, der Becher nochmals mit 1 ml Salzsäure 6N gewaschen, worauf 2 ml Kristallviolett hinzugegeben werden, gut vermischt und schließlich 5 ml Chloroform-Azetylazeton (6 : 1) zugefügt wird. Es wird 5 Minuten lang mechanisch gerührt und hierauf 10 Minuten lang zur Abscheidung der beiden Phasen stehen gelassen.

4. Die organische Phase von violetter Farbe wird in eine kolorimetrische Schale gebracht, unter Filtration durch einen Glaswolleprofpen zur Entfernung der ev. Tropfen aus der wäßrigen Phase. Es wird die optische Dichte der Lösung bei der Wellenlänge von 589 mμ bestimmt.

Unter Verwendung der vorher aufgestellten Vergleichskurve wird der Galliumgehalt bestimmt; zwischen 1 und 15 μg (Tabelle 1) ist das Gesetz von Beer gültig.

Methode B, ohne Extraktion des Chlorgalliums.

Die zu analysierende Probe wird, so wie bereits gezeigt, in einem Meßkolben von 25 ml in Lösung gebracht. Davon werden 3 ml in einen 25 ml Scheidetrichter gebracht, es werden 0,5 ml Titanchlorür hinzugefügt, hierauf wird gut gerührt, 2 ml Kristallviolett zugegeben, gerührt und die Verbindung mit 5 ml Chloroform-Azeton (6 : 1) ausgezogen, unter mechanischer Rührung 5 Minuten lang. Nach der Scheidung der Phasen wird die organische Schicht in die Schale übergeführt und die Intensität der Färbung bei der Wellenlänge von 589 mμ gemessen. Die Galliummenge in der Probe wird mit Hilfe der vorher angefertigten Eichkurve (Tabelle 1) bestimmt.

Bei der Durchführung paralleler Bestimmungen wurde festgestellt, daß diese Methode Ergebnisse von der gleichen Genauigkeit wie die obige Methode liefert, jedoch den Vorteil der Schnelligkeit aufweist, da die Extraktion des Chlorgalliums umgangen wird. Die Methode kann daher mit Erfolg in der Durchführung von Serienanalysen zur Verwendung gelangen.

DER EINFLUSS FREMDER IONEN AUF DIE GALLIUMBESTIMMUNG

Da sich das Gallium zusammen mit vielen anderen Elementen in den Produkten befindet, in welchen es gesucht wird, wurde der Reihe nach der Einfluß dieser Elemente auf seine Bestimmung untersucht.

Für jede Bestimmung wurden 5 μg Gallium verwendet, zu welchen eine bestimmte Menge der anderen Elemente hinzugefügt und hierauf die Galliummenge bestimmt wurde. Es wurde in folgender Weise gearbeitet: zu 5 ml chlorsaurer Lösung mit 5 μg Gallium und einer beträchtlichen Menge der anderen Elemente — das Verhältnis zwischen Gallium und den anderen Elementen schwankte zwischen 1 : 100 für Thallium und 1: 10 000 für Aluminium — wurden 0,5 ml Titanchlorür und 2 ml Kristallviolett hinzugefügt. Es wurde mit 5 ml Chloroform-Azeton (6 : 1) extrahiert und die Galliummenge mit Hilfe der Eichkurve bestimmt.

In Gegenwart der verschiedenen untersuchten fremden Ionen schwanken die Abweichungen der Werte für die in Arbeit genommene Galliummenge (5 μg) zwischen — 0,30 μg in Gegenwart des Vanadiums und + 0,45 μg in Gegenwart des Molybdäns, — Ionen, die sich im Vergleich zum Gallium in einer 1000fachen Menge vorfinden; diese Abweichungen führen zu relativen Fehlern zwischen —7% und +9%, welche in derartigen Bestimmungen gestattet sind.

Zum Vergleich der Ergebnisse wurde das Gallium mit den gleichen Bauxitproben nach der Methode von Sandell[63] mit Oxin (Tabelle 1) bestimmt.

---

[63] E. B. Sandell, „Colorimetric Determination of Traces of Metals". Interscience Publishers, Inc., New York, 1959, S. 471.

Tabelle 1

Lfd. Nr.	Bezeichnung der Probe	Menge	Gallium gefunden in den analysierten Proben								
			mit Oxin			mit Kristallviolett					
						A			B		
			Individuelle Bestimmung. Teile per Million	Mittel der Bestimmungen. Teile per Million	Relativer Fehler im Vergleich zum Mittel %	Individuelle Bestimmung. Teile per Million	Mittel der Bestimmungen. Teile per Million	Relativer Fehler im Vergleich zum Mittel %	Individuelle Bestimmung. Teile per Million	Mittel der Bestimmungen. Teile per Million	Relativer Fehler im Vergleich zum Mittel %
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	Bauxit. Probe Nr. 1	0,2606	54,90	56,00	−1,96	55,20	56,36	−2,05	58,00	56,75	+2,18
		0,3005	56,10		+0,17	56,80		+0,78	57,70		+1,65
		0,2720	57,00		+1,76	57,10		+1,31	54,60		−3,80
2	Bauxit. Probe Nr. 2	0,2494	59,00	59,30	−0,50	60,20	58,50	+2,90	58,80	58,20	+1,03
		0,2390	57,80		−2,52	56,80		−2,90	57,40		−1,37
		0,3010	61,10		+3,03	59,30		+1,36	59,90		+2,92
		0,2826	59,30		0,00	57,70		−1,36	56,70		−2,56
3	Bauxit. Probe Nr. 3	0,2656	54,40	56,20	−3,20	56,90	56,36	+0,95	55,30	55,80	−0,89
		0,3120	57,30		+1,95	57,30		+1,66	58,20		+4,30
		0,2940	56,90		+2,31	54,90		−2,59	53,90		−3,40
4	Bauxit. Probe Nr. 4	0,2526	59,10	58,95	+0,25	60,80	60,00	+1,33	61,80	59,60	+3,29
		0,3240	58,80		—	59,20			57,40		
5	Bauxit. Probe Nr. 5	0,2608	62,80	62,15	+1,04	62,10	61,45	+1,05	63,20	60,60	+4,29
		0,2542	61,50			60,80			58,00		
6	Bauxit. Besonders ausgewählte Probe	0,3260	70,50	69,45	+1,51	70,10	68,90	+1,74	71,80	70,85	+1,43
		0,2912	68,40			67,70			69,90		
7	Bauxit. Besonders ausgewählte Probe	0,3102	61,40	61,40	—	61,80	61,80	—	60,90	60,90	—

Die sowohl mit Methode A als mit Methode B erhaltenen Ergebnisse sind reproduzierbar und die Genauigkeit der Bestimmungen, so wie sie sich aus Tabelle 2 ergibt, bezieht sich auf die mit der Oxinmethode erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 2

Genauigkeit der Galliumdosierung mit Kristallviolett

Lfd. Nr.	Bezeichnung der Probe	Dosierung des Galliums mit Oxin. Teile per Million	Dosierung des Galliums mit Kristallviolett. Teile per Million *A*	Relativer Fehler %	Dosierung des Galliums mit Kristallviolett. Teile per Million *B*	Relativer Fehler %	Gallium in der Durchschnittsprobe. Teile per Million
1	Bauxit. Probe Nr. 1.	56,00	56,36	+0,64	56,76	+1,35	56,37
2	Bauxit. Probe Nr. 2	59,30	58,50	−1,34	58,20	−1,86	58,66
3	Bauxit. Probe Nr. 3	56,20	56,36	+0,28	55,80	−0,71	56,12
4	Bauxit. Probe Nr. 4	58,95	60,00	+1,80	59,60	+1,94	59,32
5	Bauxit. Probe Nr. 5	62,15	61,45	−1,12	60,60	−2,18	61,40
6	Bauxit. Besonders ausgewählte Probe	69,45	68,90	−0,79	70,85	+2,01	69,73
7	Bauxit. Besonders ausgewählte Probe	61,40	61,80	+0,66	60,90	−0,82	61,37

Die Bestimmung von Gallium mit Hilfe von Kristallviolett ist eine rasche Methode, insbesondere in ihrer Variante ohne vorheriger Extraktion (B), welche zur schnellen Analyse dieses Elements neben Aluminium, dem gewöhnlichen Begleiter, dienen kann.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 67–75 (1965)

Revue Roumaine de Chimie, 10, 77–81 (1965)

RESEARCHES ON ACRYLONITRILE PHOTOPOLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF SOME LANTHANIDES

MARTA HRIHOROV, D. FELDMAN and CR. SIMIONESCU

Department of Macromolecular Chemistry,
Institute of Chemistry "Petru Poni",
of the Academy of the R.P.R., Jassy

Received July 1st, 1964

The activity of the following lanthanides is studied, such as, —$LA_2(SO_4)_3 . 9H_2O$; $Ce(SO_4)_2 . 4H_2O$; $Pr_2(SO_4)_3 . 8H_2O$; $Sm_2(SO_4)_3 . 8H_2O$; $Eu_2(SO_4)_3 . 8H_2O$; $Er_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$; $Yb_2(SO_4)_3 . 8H_2O$; and $Lu_2(SO_4)_3 . 8H_2O$ — in the process of photopolymerization of acrylonitrile ; kinetic data and properties of the polymers formed were established and the authors propose reaction mechanisms for the lanthanides with variable valency as well as for the other lanthanides.

I. INTRODUCTION

It is well known that the lanthanum group consists of 14 elements following lanthanum in the periodic system. By considering the data of this system one notices that the two external electronic shells are almost identical for all lanthanides, variations being registered in the third shell where the number of electrons, increases from 18 to 32, when passing from lanthanum to lutecium.

Since the chemical properties of the elements depend especially on the structure of the outer electronic shells, the difference in the electron number on the third shell influences but little these properties. Therefore all lanthanides behave similarly and may be considered as homologues of lanthanum. [1] It would therefore seem quite natural that the initiating process of photopolymerization by means of various lanthanides should not give rise to noticeable differences.

The reference material offers but few data regarding the activity of compounds of rare earth elements as polymerization initiators or catalysts.

---

[1] B. V. Necrasov, "Curs de chimie generală", 2nd Edition, Ed. Tehnică, Bucharest, 1955, p. 477.

C. P. Brown and Saunders[2] used the oxides deposited on alumina (Al_2O_3) in presence of $LiAlH_4$ in p-xylene medium for ethylene polymerizations. The experimental conditions were 240° and 140 atm. for a time interval reaching 6 hours. They found out that cerium oxide is inefficient, and that the activity of the others decreases in the following order : Dy, Yb, Nb, Gd. The polyethylene synthesized in the presence of these oxides, with the Vicat softening point at 127—130°, is difficultly soluble in xylene at higher temperatures. The authors point out that the experimented oxides are inactive in propylene, acrylamide, vinyl acetate and methylmethacrylate polymerization.

T. T. Bakumenko[3] mentions the French patent 738.368 by which cerium methaphosphate is used for the polymerization of ethylene. The author mentions also patents in which cerium phosphate has been used for the polymerization of isoprene and styrene.

II. EXPERIMENTAL

The object of the present note is to verify experimentally the considerations exposed in the introduction, by a comparative study on the activity of the La, Ce, Pr, Sm, Eu, Er, Yb and Lu sulphates — $La_2(SO_4)_3 . 9H_2O$; $Ce(SO_4)_2 . 4H_2O$; $Pr_2(SO_4)_3 . 8H_2O$; $Sm_2(SO_4)_3 .8H_2O$; $Eu_2(SO_4)_3 . 8H_2O$; $Er_2(SO_4)_3 . 8H_2O$; $Yb_2(SO_4)_3 . 8H_2O$; and $Lu_2(SO_4)_3 . 8H_2O$ — in the process of acrylonitrile (AN) photopolymerization.

The $Ce(SO_4)_2 . 4H_2O$ used was a Riedel de Haen A. G. product, $La_2(SO_4)_3 . 9H_2O$ A.D. Reagent and the rest of sulphates were prepared in the laboratory, using literature data,[4] from the corresponding oxides excepting the $Er_2(SO_4)_3 . 8H_2O$, which was obtained from the corresponding nitrate. Their purity was verified by complex measurements.[5] All the initiators were used as aqueous solutions 0.001 M except the $Ce(SO_4)_2 . 4H_2O$, whose solution was acidulated by addition of H_2SO_4 0.4 M the cerium molarity being preserved.

The photopolymerization was achieved by means of a Thelta lamp with an S300 Efra tube at 20°C ±0.05°, in a quartz reaction vessel described in another note ;[6] the distance between the ultra-violet unfiltered radiation source and the reaction vessel, as well as the ratio monomer-initiator solution (1 :10 in volumes) being kept constant.

Under these experimental conditions the action of the lanthanides for different exposure times at ultraviolet rays on AN was studied, as well as the molecular weight variations of the polyacrilonitriles (PAN) formed.

It may be seen from the data presented in table 1, that the induction period of the photopolymerization process increases in the order : Ce, Pr, Er, Lu, La, Eu, Sm, Yb.

Under identical experimental conditions, the Pr, Er and Lu sulphates lead to higher polymer conversion as compared with the corresponding La and Yb salts. The Ce and Sm sulphates occupy an intermediate position. Some attempts with Eu sulphate showed that its behaviour is similar to that of Yb.

---

[2] C. P. BROWN and I. SAUNDERS, *J. Polymer Sci.*, **42**, 579 (1960).

[3] T. T. BAKUMENKO, "Kataliticheskie svoistva redkikh i redkozemelnakh elementov". Izd. Akad. Nauk Ukrainskoi S.S.R., Kiev, 1963, p. 34.

[4] P. PASCAL, "Traité de chimie minérale", vol. 8, Paris, p. 228, 273.

[5] M. FLASCHA, *Mikrochim. Acta*, **42**, 55 (1955).

[6] CR. SIMIONESCU, D. FELDMAN and F. ŞANDRU, *Vysokomol. Soedineniya*, **5**, 460 (1963).

Owing to the fact that the solutions of synthesized sulphates presented a pH comprised between 5–6, pH which might have been produced by the traces of sulfuric acid retained in the salts, it was also possible to establish the conversion of AN by photopolymerization in presence of an H_2SO_4 aqueous solution (conc. = 0.0005829 M possessing pH = 5).

Table 1

Element	Induction period minutes	$\frac{dM}{dt} \cdot 10^{-6}$ mol . g . 1^{-1} . s^{-1} determined at 360 minutes
Ce	30	21.89
Pr	60	19.93
Er	60	17.83
Lu	60	15.78
La	120	13.16
Eu	150	—
Sm	160	3.78
Yb	215	3.23
H_2SO_4	60	18.52

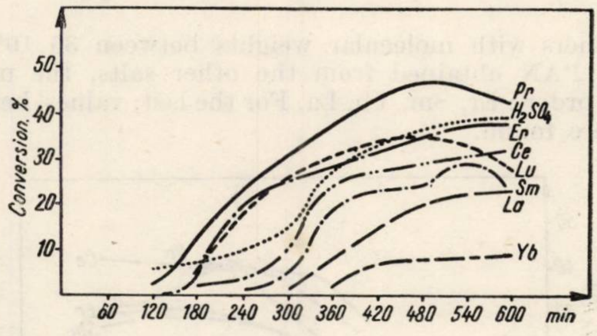


Fig. 1

The above mentioned data demonstrate that all the sulphates of the elements studied, including Yt, [7] initiate the photopolymerization process of AN.

Although, on electronic structure considerations a greater similarity of action of these elements in the system studied might have been expected, in the course of our experiments we registered differences in their behaviour as photoinitiators of polymerization.

---

[7] N. Simionescu, A. Crusos and D. Feldman, *Plaste und Kautschuk*, **12**, 730 (1963).

In fact, as it may be seen from the diagram (fig. 3), these differences appear also in the molar weights of polyacrylonitrile. For photopolymerization times of 5–8 hours, the Lu, Ce and Pr sulphates initiate the synthesis of polymers with molecular weights between 35.10^4 and 40.10^4, whilst for the PAN obtained from the other salts, the molar weights decrease in the order : Er, Sm, Yb, La. For the last, values between 13.10^4 and 22.10^4 were found.

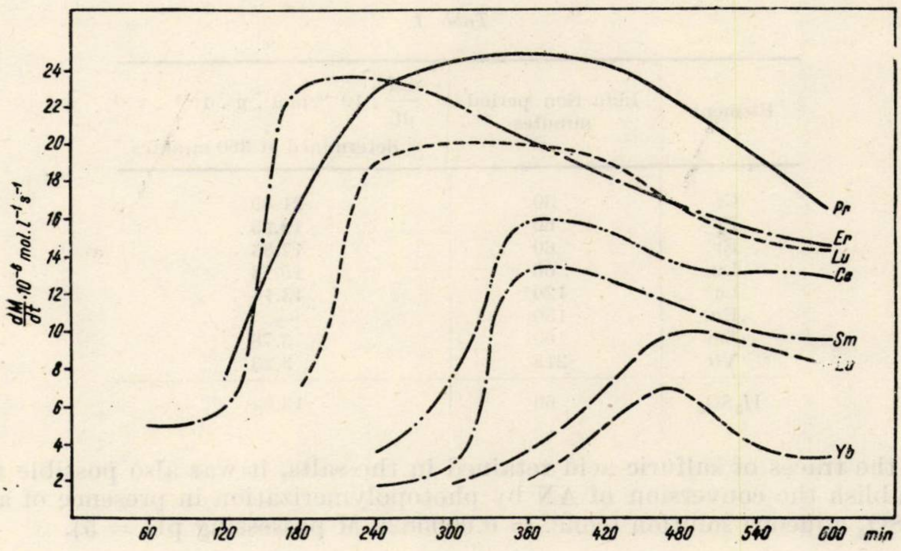


Fig. 2

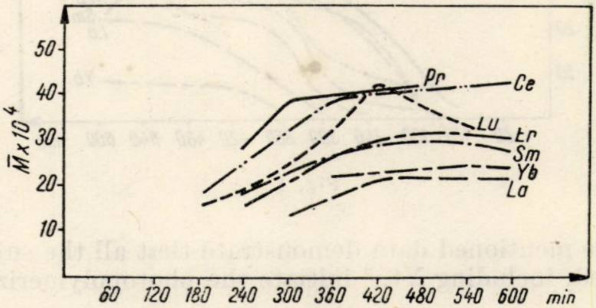


Fig. 3

The experimental results presented above render necessary further researches in order to ascertain the reaction mechanism to which the initiators studied participate. It may be possible that the elements with variable valency (Ce, Pr, Sm, Eu, Yb) should fit the scheme previously proposed for cerium.[6]

$$Ce^{4+} + M \xrightarrow{\text{initiation}} Ce^{3+} + M\cdot$$

$$M\cdot + M \xrightarrow{\text{propagation}} M_2\cdot \xrightarrow{\qquad} M_n\cdot$$

Thus, for instance, the activity of Sm might be due to the following mechanism,

$$Sm^{3+} + M \xrightarrow{\text{initiation}} Sm^{2+} + M\cdot$$

while the elements with stable valency (La, Er, Lu) might follow the scheme :

$$LaX \xrightarrow{h\nu} [LaX]^*$$

$$[LaX]^* + M \xrightarrow{\text{initiation}} M\cdot + LaX$$

$$M\cdot + M \xrightarrow{\text{propagation}} M_2\cdot \xrightarrow{\qquad} M_n\cdot$$

$$M_n\cdot \xrightarrow{\text{termination}} \text{inactive polymer.}$$

Neither the qualitative aspects of the process can be covered by these mechanisms.

III. CONCLUSIONS

1. The solutions of La, Ce, Pr, Sm, Eu, Er, Yb, Lu sulphates initiate the photopolymerization of acrylonitrile.
2. Under the experimental conditions, the greatest rates of photopolymerization are obtained in the presence of Pr, Lu, Er, Ce sulphates decreasing in the following order : Sm, La, Yb, Eu.
3. The molecular weights of PAN vary from $13\cdot10^4$ to $40\cdot10^4$. The greatest ones are obtained by the Lu, Ce, Pr sulphates while the smallest are obtained by means of the La sulphate.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 83–95 (1965)

LA SYNTHÈSE ET L'ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DANS L'INFRAROUGE DE LA STRUCTURE DE NOUVEAUX DIARYLSULFONE-HYDRAZIDONES À EFFET ANTITUBERCULEUX *

D. BÎRCĂ-GĂLĂŢEANU, C. CHIRIŢĂ, CĂTĂLINA DEMETRESCO et AL. MAVRODIN

Laboratoire de Physique de l'Institut Polytechnique de Bucarest, Polizu nº 5
et
Laboratoire de Chimie Organique de l'Institut de Médecine et de Pharmacie de Bucarest,
Al. Sahia nº 19–21

Reçu à la rédaction le 4 juillet 1964

On présente l'étude de nouveaux diarylsulfone-hydrazidones, dotées d'une intense action tuberculostatique. Ces composés ont été obtenus par la condensation de certaines diarylsulfone-hydrazides avec l'acide benzaldéhyde-*m*-sulfonique ; dans ce but nous avons utilisé une composante carbonylique *m*-substituée, afin d'empêcher la scission enzymatique. Pour préciser la structure moléculaire de ces produits, on a effectué une étude complète de leurs spectres d'absorption dans l'infrarouge, région spectrale 400–4000 cm^{-1}, utilisant comme point de comparaison les spectres des composés similaires, plus simples, non examinés jusqu'à présent.

Les recherches qui font l'objet du présent travail tâchent de contribuer au développement des moyens de synthèse, afin d'obtenir de nouveaux produits actifs contre la tuberculose, qui soient plus difficilement inactivés par voie biologique et qui possèdent une toxicité réduite.

Suivant les nombreuses études, récemment publiées, on est arrivé à la conclusion que les médicaments qui contiennent dans leur molécule une composante active du point de vue thérapeutique doivent leur action à la libération dans l'organisme de cette composante, par suite d'une hydrolise enzymatique. De telles scissions biologiques ont été mises parfois en évidence, par voie expérimentale, dans la classe des sulfamides ou des sulfones, mais ce fait ne nous autorise pas à généraliser ce phénomène. Evidemment, il serait trop hasardeux d'affirmer que tous les dérivés, qui du point de vue chimique peuvent être scindés en leurs composantes, par suite d'une hydrolise, pourraient agir dans l'organisme rien qu'en vertu de l'action de ces composantes. On a synthétisé de nombreuses classes de hydrazidones [1,2,3] dérivées de l'hydrazide de l'acide izonicotinique (l'izoniazide), médicament particulièrement efficace dans le traitement de la tuberculose ; ces dérivés sont doués d'une activité nettement supérieure, par rapport à l'izoniazide. Nous pouvons conclure, d'accord avec les résultats de Liebermann et ses collabs. [4] que certaines hydrazidones agissent grâce à leur entière molécule, et non par libération de l'hydrazide active, à la suite d'une hydrolise enzymatique.

---

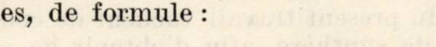
* Mémoire communiqué au Congrès National de Chimie (Mai 1964, Jassy).

Longtemps on a supposé que l'activité de l'izoniazide pourrait être expliquée par un mécanisme de blocage des groupements aldéhydiques ou cétoniques des métabolites, existants dans le corps du bacille tuberculeux. Ce blocage ne peut se manifester que si le groupement hydrazinique de la molécule de l'hydrazide est libre ou se trouve libéré ultérieurement, par l'hydrolise enzymatique.

Les récentes recherches de A. Lespagnol, G. Gernez-Rieux, H. Beerens et A. Facquet [5] sur les dérivés de l'izonicotinoylhydrazide relèvent la controverse de principe, relative à la question de savoir s'il est indiqué ou non de bloquer le groupement hydrazinique de la molécule de cette hydrazide.

L'analyse critique des nombreuses données de la littérature confirme que le vaste matériel expérimental accumulé répond affirmativement à cette question ; vu que ce problème n'est pas complètement élucidé du point de vue théorique, nous nous sommes proposé d'apporter quelques nouvelles contributions expérimentales, afin de mieux diriger dans l'avenir la synthèse dans ce domaine. Nos recherches se sont dirigées vers la classe des diarylsulfones, très intéressante du point de vue thérapeutique. La littérature met en évidence pour les produits de cette classe une intense activité, considérée comme due exclusivement à la p,p'-diphénylsulfone (sulfone-mère), qui résulte de l'hydrolyse enzymatique.

Dans une série de recherches systématiques, effectuées antérieurement, [6,7,8] on a synthétisé une nouvelle classe de diarylsulfone-hydrazides, de formule :



(R= –H, –Cl, –Br, –CONH–NH$_2$, etc.)

---

[1] C. Musante et A. Sterner, « Il Farmaco », Ed. Sc., 1962, p. 221.

[2] M. Schiukina, G. Perssin, O. Makeeva, E. Sazonova, E. Nikitskaia, A. Ianina et A. Iakovleva, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **84**, 881 (1952).

[3] Maria Lipp et F. Dallacker, *Arzneim. Forschg.*, **1958**, 158.

[4] D. Liebermann, N. Rist, F. Grümbach, Sophie Cals, M. Moyeux et A. Rouaix, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1958**, 687.

[5] A. Lespagnol, G. Gernez-Rieux, H. Beerens et A. Facquet, *Thérapie*, **1959**, 313.

[6] A. Mavrodin, V. Zotta, Manon Vorel-Stoenescu et D. Oţeleanu, *Mémoires de la Société de Sciences Médicales, Section de Pharmacie de Roumanie*, **1963**, 3.

[7] A. Mavrodin, V. Zotta, Manon Vorel-Stoenescu et D. Oţeleanu, *Pharm. Zentralh.*, **1956**, 353.

[8] A. Mavrodin, V. Zotta, Manon Vorel-Stoenescu et D. Oţeleanu, *Pharm. Zentralh.*, **1957**, 508.

Ces produits ont été testés,[9] du point de vue de l'activité antituberculeuse *in vitro*, à l'égard du bacille de la tuberculose humaine et aviaire ; ils ont démontré une valeur thérapeutique intéressante. Le dérivé, contenant du chlore dans la position *para*, s'est montré 4 fois plus actif que la sulfone-mère, fait qui infirme nettement les données de la littérature, concernant l'apparition de l'effet thérapeutique, dû à une éventuelle scission enzymatique. Poursuivant cette étude, nous nous sommes proposé, dans le présent travail, de bloquer le groupement hydrazinique $-NH-NH_2$ de la molécule de ces hydrazides actives, en les condensant avec une composante carbonylique, substituée en *méta* : l'acide benzaldéhyde-*m*-sulfonique. Nos recherches se sont basées sur le fait que par une substitution dans le noyau benzénique — de la composante carbonylique — en position *méta*, par un groupement d'acide sulfonique (substituant de IIe ordre) il se produirait une désactivation du sextet aromatique, de sorte que cette liaison azométhynique $>C=N-$ du groupement hydrazidone, résultant de la condensation, serait plus difficilement scindée par hydrolyse et par conséquent, l'action de toute la molécule serait favorisée. D'autre part, le groupement sulfonique favoriserait la solubilité des produits dans l'eau, fait qui a une influence positive sur les déterminations biologiques, intensifiant donc l'effet thérapeutique.

Pour la réalisation des nouvelles structures moléculaires, nous avons tenu compte des recherches de l'école de Şah,[10] qui en 1958 obtint des produits à activité remarquable et de toxicité réduite, produits obtenus par la condensation de l'izoniazide avec certaines aldéhydes aromatiques, *méta*-substituées. Nous avons eu également en vue l'activité intense du médicament obtenu par la condensation de l'izoniazide avec le sel de sodium de l'acide benzaldéhyde-*m*-sulfonique, introduit dans la thérapie sous le nom de 605 G. Le produit, étudié par A. Lutz et M. Witz,[11] en 1955 et puis par E. Neuzil et I. Segonne en 1956,[12] a été breveté en Suisse, en Allemagne et en France et s'est avéré plus actif que l'izoniazide sur les souches de bacilles sensibles ou résistants à la streptomycine. Comme suite à toutes ces prémisses, nous avons condensé les diarylsulfones-hydrazides, citées plus haut, avec l'acide benzaldéhyde-*m*-sulfonique, que nous avons synthétisé par la sulfonation directe de la benzaldéhyde avec l'acide sulfurique oleum 65 %.[13] La condensation a été dirigée en milieu d'acide acétique glacial et on a obtenu les hydrazidones désirées, isolées sous forme de sels d'hydrazides correspondantes :

---

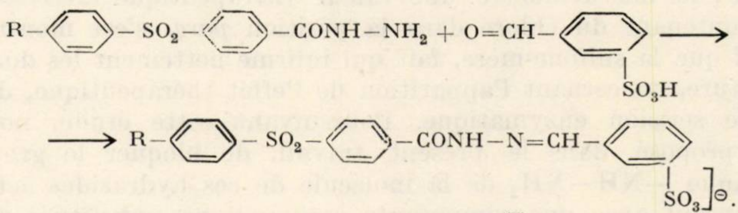
[9] N. Poszi, « La IIe Session Scientifique de l'Institut de Médecine et de Pharmacie », Bucarest, 1956, p. 3.

[10] P.T.T. Şah et R. Şah, *Arzneim. Forschg.*, **1958**, 173 ; ibidem, **1958**, 172.

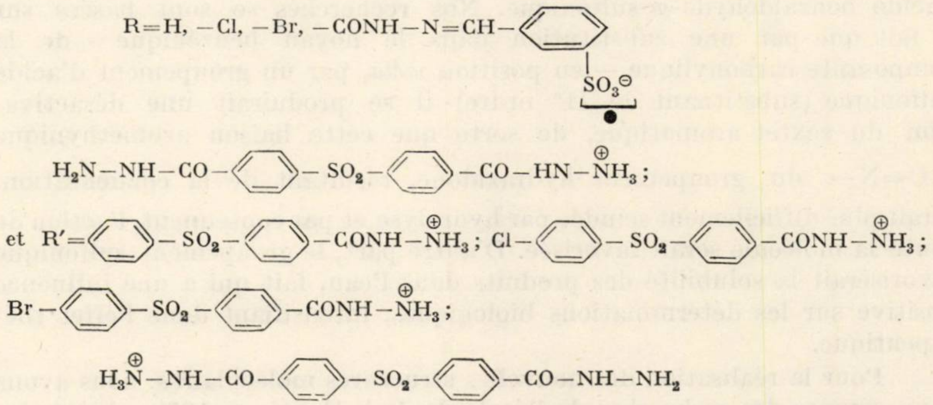
[11] A. Lutz et R. A. Witz, *Ann. Inst. Pasteur*, **89**, 236 (1955).

[12] M. Neuzil et J. Segonne, *Ann. pharm. franc.*, **1956**, 302.

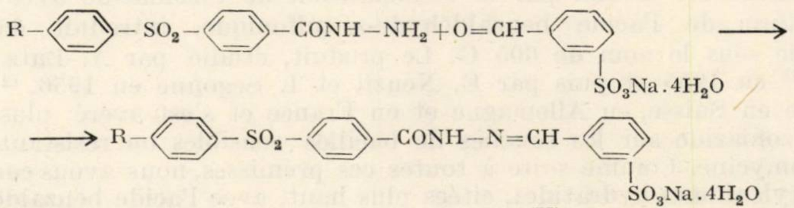
[13] Cătălina Demetresco, C. Chiriţă, C. Neamţu et Fr. Fritz, « Conférence Scientifique Nationale des Etudiants », Bucarest, 1964, 20–22 avril.



(I)



Ultérieurement, nous avons condensé les diarylsulfones-hydrazides avec le sel de sodium de l'acide benzaldéhyde-*m*-sulfonique, obtenant ainsi les sels de sodium des hydrazidones correspondantes :



(II)

Ces composés sont solubles dans l'eau. Nous avons obtenu aussi les sels de sodium des hydrazidones, par le traitement des hydrazidones, isolées comme sels d'hydrazine (I), avec une quantité calculée d'hydroxyde de sodium. Ainsi, nous avons obtenu, par synthèse, huit nouveaux produits, non cités dans la littérature de spécialité, pour lesquels nous proposons les formules de structure I et II.

Leur constitution chimique a été démontrée par des déterminations quantitatives (semi-microdosage de l'azote et du soufre), ainsi que par une étude spectroscopique en infrarouge.

ÉTUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION EN INFRAROUGE DES DIARYLSULFONE-HYDRAZIDONES SYNTHÉTISÉES

Pour la confirmation de la structure moléculaire de ces diarylsulfone-hydrazidones, déterminée par des méthodes chimiques, on a procédé à l'étude de leur absorption en infrarouge dans la région spectrale comprise entre 400 et 5000 cm^{-1}, à l'aide d'un spectro-photomètre UR10 (Zeiss). Dans ce but, nous avons identifié dans les spectres de ces composés les bandes caractéristiques de différents groupements fonctionnels et les liaisons présentes dans la structure des molécules respectives.

Nous présenterons en premier lieu le groupement sulfone $>SO_2$, qui, se comportant comme une molécule triatomique non linéaire, doit présenter trois bandes d'absorption, correspondant aux trois vibrations fondamentales. Les deux vibrations de valence produisent dans les composés étudiés des bandes très intenses : ainsi, à 1160—1165 cm^{-1} la bande correspondant à la vibration de valence symétrique et la deuxième bande à 1325—1340 cm^{-1}, correspondant à la vibration de valence antisymétrique. Quant à la troisième vibration, vibration de déformation, dont la fréquence dans le bioxyde de soufre est localisée dans le spectre infrarouge à 519 cm^{-1}, les avis sont partagés. Schrieber[14] a étudié certaines sulfones à l'état liquide, mais il ne parle pas d'une bande qui puisse être attribuée à cette vibration ; Barnard et ses collabs.[15] ont étudié de même la région spectrale 500—600 cm^{-1}, mais ces auteurs n'ont pas pu tirer de conclusions précises, concernant la bande caractéristique de la vibration de déformation ν_3. Dans les spectres des hydrazidones que nous avons étudiées, on observe deux bandes dans cette région : une bande intense, située vers 570 cm^{-1} et une autre moins intense, entre 510—530 cm^{-1}. Prenant en considération que ces bandes apparaissent aussi dans certaines sulfones plus simples (fig. 3), mais n'apparaissent pas dans les composés qui ne contiennent pas le groupement sulfone, nous apprécions que la bande de 510—530 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration de déformation ν_3 du groupement $>SO_2$, et la bande de 570—580 cm^{-1} à la vibration de valence C—S, conformément aux résultats obtenus par Cymerman et Willis,[16] qui ont étudié les spectres de vibration de certaines disulfones et thiosulfonates. À la suite de l'étude des spectres Raman et en infrarouge de certains mercaptans et sulfides, Sheppard[17] constate un déplacement, vers de moindres fréquences, de la bande C—S, en passant des composés C—S primaires, aux composés secondaires et tertiaires, et à ces derniers, un déplacement de la bande vers 570 cm^{-1}. En ce qui concerne le groupement $-SO_3H$, ainsi que le ion $-SO_3^{\ominus}$,

---

[14] W. Schrieber, *Analyt. Chem.*, 4, 1168 (1949).

[15] A. Barnard et R. Fabian, *J. Chem. Soc.*, 1949, 2442.

[16] J. Cymerman et J. B. Willis, *J. Chem. Soc.*, 1951, 1332.

[17] P. Sheppard, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 429 (1950).

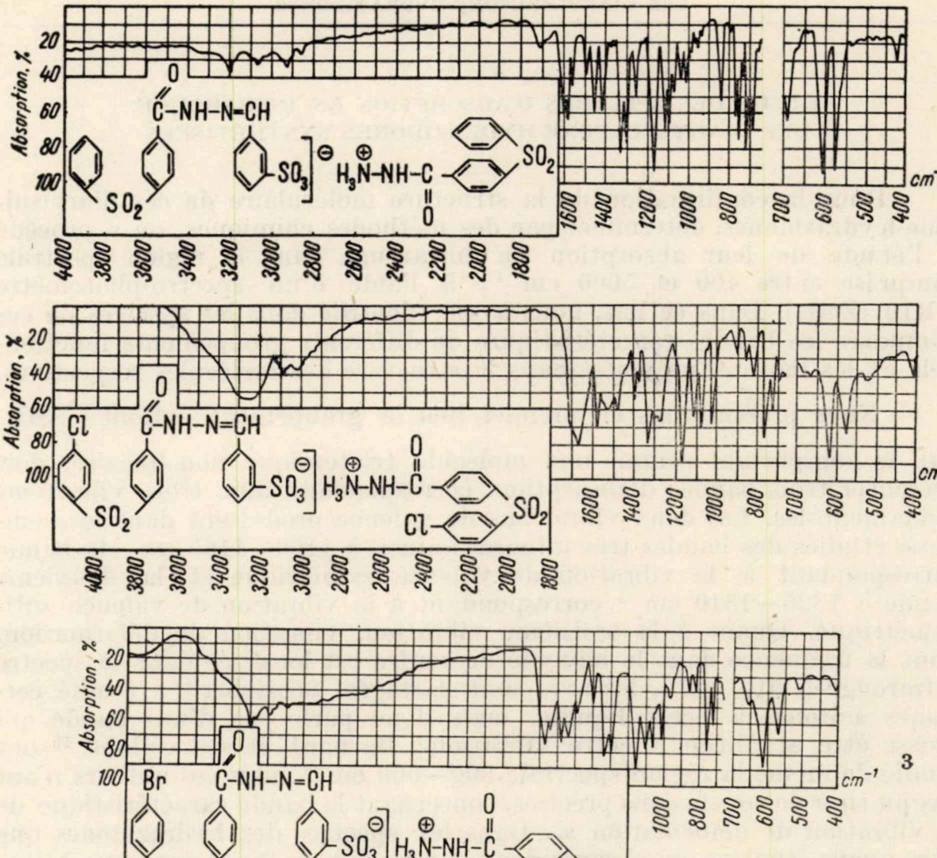
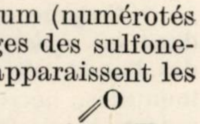


Fig. 1. — Les spectres d'absorption des hydrazidones 1, 2, 3, 4.

outre la bande de 1160, superposée sur celle de la sulfone, ceux-ci présentent aussi une bande d'intensité moyenne entre 1040--1050 cm^{-1}, tel que ceci peut être constaté sur le tableau 2.

Comme on peut l'observer sur la figure 1, qui comprend les spectres d'absorption des quatre hydrazidones, numérotées 1, 2, 3, 4, ainsi que sur la figure 2, qui comprend les spectres des sels de sodium (numérotés 5, 6) des hydrazidones 1 et 2, dans les spectres infrarouges des sulfone-hydrazidones, qui font l'objet de cette communication, apparaissent les bandes caractéristiques du groupement amide secondaire



$-\overset{O}{\overset{/\!/}{C}}-NH-$.

Entre 1640 et 1700 cm^{-1} les composés étudiés présentent une bande très intense, qui est celle du carbonyle, bande amide I. De même, sont présentes les bandes caractéristiques des autres liaisons du groupement amide secondaire. Ainsi, vers 1520—1550 cm^{-1}, apparaît la bande amide II, qui correspond à la vibration de déformation dans le plan de la liaison N—H; dans l'intervalle spectral entre 1250—1270 apparaît la bande amide III, correspondant à la vibration de valence C—N, bande déplacée à 1280 cm^{-1}, dans les sels des sulfone-hydrazidones. Les deux bandes de la région 730—760 cm^{-1} peuvent être considérées, l'une comme la bande amide IV, correspondant à la vibration de déformation du groupement $O=C-N\langle$, à savoir la bande de 750—760 cm^{-1} et l'autre, comme la bande amide V (730—740 cm^{-1}), correspondant à la vibration de déformation

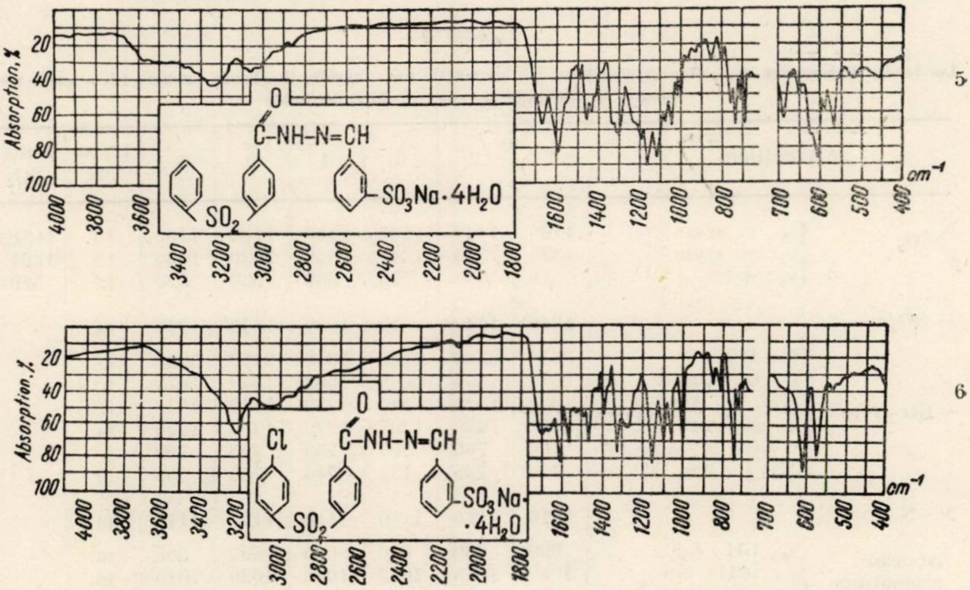


Fig. 2. — Spectres d'absorption des sels de sodium 5, 6 correspondant aux hydrazidones 1, 2.

perpendiculaire au plan de la liaison N—H. La bande intense de la région 3210—3300 cm^{-1} est produite par la vibration de valence N—H, son déplacement vers ces plus petites fréquences étant dû à l'association moléculaire de l'état solide des composés étudiés. Pour l'attribution des bandes amides I—V, nous avons employé les résultats de l'étude effectuée par certains d'entre nous dans un travail antérieur. [18]

Tableau 2

Les bandes d'absorption des sulfone-hydrazidones ($\tilde{\nu}$ en cm^{-1}), Am = amyde; i = bande intense; t.i. = bande très intense; m = intensité moyenne; f = intensité faible

Attributions		1	2	3	4	5	6	Intensité	Moléc. SO_2
$>SO_2$	ν_1 ; v. sym.	1160	1160	1165	1160	1165	1160	t.i.	1151,2
	ν_2 ; v. asym.	1325	1325	1340	1330	1330	1335	t.i.	1361
	ν_3 ; def.	510	530	520	530	530	520	i.	519
$-SO_3^{\ominus}$		1040	1040	1042	1050	1045	1040	m.	
—CO—NH—	N—H ; v.	3210	3300	3320	3310	3210	3220	i.	
	C=O ; Am. I	1670	1665	1665	1662	1670	1670	t.i.	
	NH, S ; Am. II	1550	1520	1540	1530	1540	1540	i.	
	C—N ; Am. III	1250	1270	1265	1270	1280	1270	m.	
	O=C—N ; Am. IV	760	760	760	755	750	760	f.	
	NH⊥ ; Am. V	740	735	735	740	730	735	m.	
N—N v.		1110	1110	1110	1110	1120	1110	m.	
Anneau aromatique	ν_4 ; CH ; $\delta\perp$	690	680	690	695	690	685	m.	
	ν_{14} ; CH ; δpl	1020	1015	1015	1020	1020	1015	m.	
	ν_{13} ; C—C, v.	1455	1440	1450	1445	1455	1445	m.	
	ν_{12} ; CH, v.	3070	3070	3065	3060	3070	3070	f.	

Comme on le constate dans les figures 1 et 2 et sur le tableau 2, dans les spectres infrarouges des hydrazidones étudiées, on trouve aussi des bandes de l'anneau benzénique. Trois des quatre vibrations fondamentales, actives en infrarouge, produisent des bandes d'intensité moyenne, à savoir : la bande de 680—695 cm^{-1} est produite par la vibration ν_4, vibration de déformation C—H, perpendiculaire au plan de la molécule ($\delta\perp$) ; la bande de 1015—1020 cm^{-1} est attribuée à la vibration ν_{14}, vibration de déformation dans le plan (δpl) et la bande de 1440—1455 cm^{-1} correspond à la vibration ν_{13}, vibration de valence C—C (v). La quatrième vibration active en infrarouge, vibration de valence ν_{12} de la liaison C—H, produit la bande de 3070 cm^{-1}.

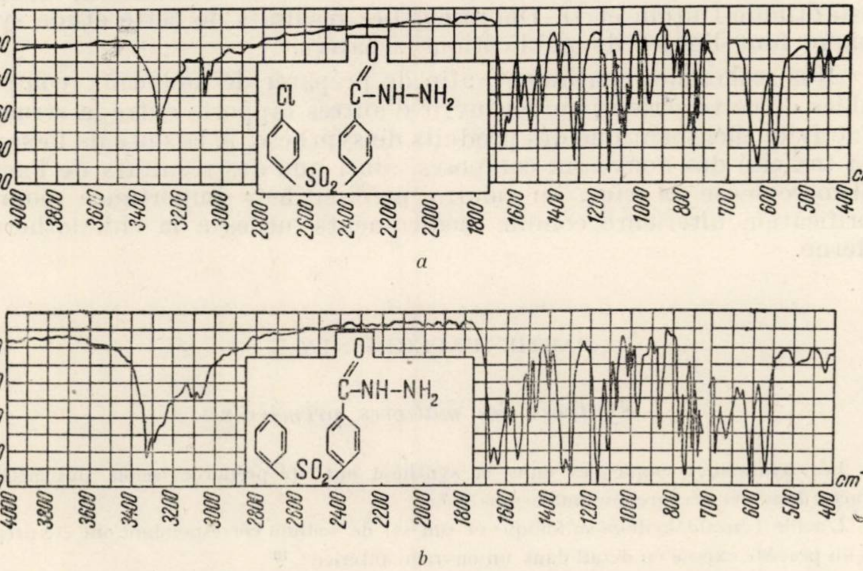
Mentionnons le fait qu'à 1110 cm^{-1}, dans les spectres des sulfone-hydrazidones et à 1120 cm^{-1}, dans les spectres de leurs sels, apparaît une bande d'intensité moyenne, qui peut être attribuée à la liaison N—N.

Entre les spectres des sulfone-hydrazidones et ceux de leurs sels correspondants, on ne constate pas de différences essentielles, mais de petits déplacements des positions spectrales. Dans le tableau 2 ne sont inscrites que les bandes d'absorption des sels de sodium des hydrazidones 1 et 2, ces bandes étant contenues dans les colonnes 5 et 6.

---

[18] D. Bîrcă-Gălăţeanu et Cătălina Demetresco, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 203 (1964).

Pour l'attribution des bandes d'absorption, nous avons employé aussi bien les résultats obtenus par d'autres chercheurs dans des composés similaires, que surtout les spectres de huit composés plus simples, dont les spectres infrarouges n'ont pas été encore étudiés. Ainsi, la figure 3 comprend les spectres des composés $Cl-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-CONH-NH_2$ (a) et $C_6H_5-SO_2-C_6H_4-CONHNH_2$ (b), dans lesquels on observe une bande s'approchant de 500 cm^{-1}, attribuée à la vibration ν_3 du groupement SO_2.



a

b

Fig. 3. — Spectres d'absorption des composés : *a*) hydrazide de l'acide diphénylsulfone-4-chlore-4'-carboxylique ; *b*) hydrazide de l'acide diphénylsulfone-4-carboxylique.

En conclusion, l'étude des spectres infrarouges des nouveaux composés qui fait l'objet de la présente communication, confirme la structure moléculaire étudiée à l'aide des méthodes d'analyse chimique quantitative.

Nous remercions vivement le Pr C. Nenitzesco de nous avoir donné la possibilité d'employer le dispositif expérimental pour la détermination des spectres.

ÉTUDE DE L'ACTIVITÉ ANTITUBERCULEUSE *IN VITRO*

Ce travail a été effectué à l'égard du *Mycobacterium tuberculosis*, var. *hominis*, souche H 37 Rv, sur deux milieux comparatifs : le milieu Youmans et le milieu Löwenstein-Yensen, les lectures étant faites à 7, 14 et 21 jours de distance. Selon les données que nous possédons actuellement, on a constaté que les produits présentent une activité intéressante, les tests étant effectués à l'égard de la sulfone-mère (*p*, *p'*-diaminodiphénylsulfone) et de l'izoniazide, comme termes de comparaison.

L'étude de l'action antituberculeuse a été effectuée dans le laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine générale de Bucarest, par un collectif constitué par les Drs C. Marco, M. Manuchian, Michaela Constantinide-Duţoiu et D. Dobresco. Les résultats de cette étude systématique font l'objet de publications séparées.

Nos recherches continuent, afin de préparer de nouveaux composés solubles de cette série et de découvrir d'autres rapports entre la structure et l'activité thérapeutique des produits de synthèse. A la suite de l'examen de la toxicité des nouveaux composés, ainsi que des résultats de l'action antituberculeuse *in vivo*, on pourra préciser leur importance pour la valorification ultérieure comme médicaments utiles à la chimiothérapie moderne.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

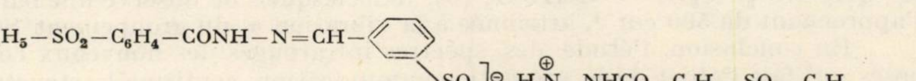
Synthèse des matières premières

Les hydrazides employées dans la synthèse ont été préparées selon des méthodes indiquées dans des recherches antérieures. [6, 7]

L'acide benzaldéhyde-*m*-sulfonique et son sel de sodium correspondant ont été préparés selon un procédé exposé en détail dans un ouvrage antérieur. [13]

Synthèse des hydrazidones

1. *N-[p-(phényl-sulfonyl)-benzoyl]-hydrazino-N'-benzylidène-m-sulfonate de l'hydrazide de l'acide p-(phényl-sulfonyl)-benzoïque.*

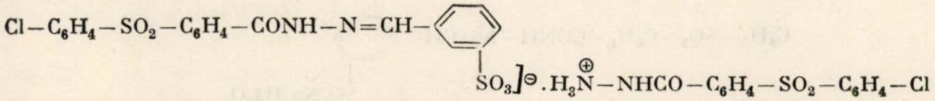


$$C_6H_5-SO_2-C_6H_4-CONH-N=CH-C_6H_4-SO_3]^{\ominus}.H_3\overset{\oplus}{N}-NHCO-C_6H_4-SO_2-C_6H_5$$

Un mélange de 2 g d'hydrazide de l'acide diphénylsulfone-4-carboxylique, dans 60 ml d'acide acétique glacial et 0,66 g d'acide benzaldéhyde-*m*-sulfonique a été chauffé à reflux sur un bain de sable, durant $1^1/_2$ heure. La solution a été concentrée à petit volume et par refroidissement on a obtenu 1,4 g de produit, qui, recristallisé à l'aide d'un mélange d'acide acétique glacial et de ligroïne, nous a fourni une substance cristalline, incolore, partiellement soluble dans l'eau, à p.f. = 179°—180°. Le produit est soluble dans le méthanol, l'éthanol, l'acétone, l'éther, l'acétate d'éthyle, l'acide acétique glacial, le benzène, insoluble dans l'éther de pétrole, la ligroïne, le xylène. Rd. = 27%.

$C_{33}H_{28}O_9N_4S_3$	Calculé S% = 13,34	Calculé N% = 7,77
(M = 720,78)	Trouvé S% = 13,59	Trouvé N% = 7,93

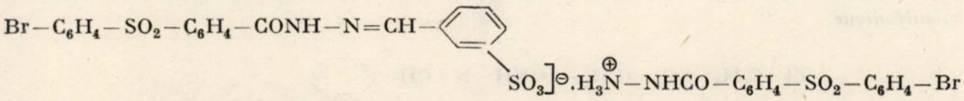
2. *N-[p-(phényl-sulfonyl)-benzoyl]-hydrazino-N'-benzylidène-m-sulfonate de l'hydrazide de l'acide p-(p'-chlorphényl-sulfonyl)-benzoïque.*


Cl – C₆H₄ – SO₂ – C₆H₄ – CONH – N = CH –
SO₃]⊖ . H₃N⊕ – NHCO – C₆H₄ – SO₂ – C₆H₄ – Cl

De 2 g d'hydrazide de l'acide diphényl-sulfone-4'-chlore-4-carboxylique, dans 60 ml d'acide acétique glacial et 0,58 g d'acide benzaldéhyde-*m*-sulfonique, dans les conditions indiquées plus haut, on a obtenu 2 g de produit cristallin, incolore, à p.f. = 147° (éthanol-eau), soluble dans le méthanol, l'éthanol, l'acétone, l'acétate d'éthyle, l'acide acétique glacial, difficilement soluble dans le xylène, l'éther, insoluble dans la ligroïne, l'éther de pétrole, l'eau. Rd. = 39,4 %.

$C_{33}H_{26}O_9N_4Cl_2S_3$ Calculé S % = 12,18 Calculé N % = 7,09
(M = 789,68) Trouvé S % = 12,50 Trouvé N % = 7,34

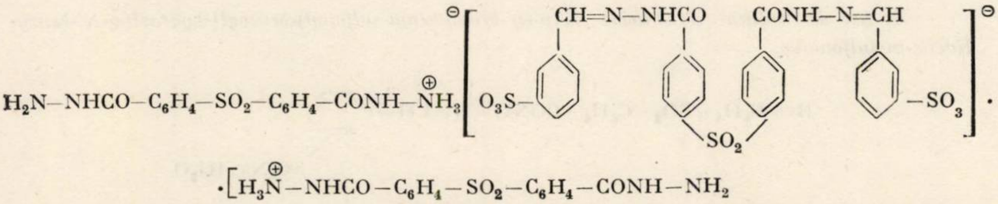
3. *N-[p-(phényl-sulfonyl)-benzoyl]-hydrazino-N'-benzylidène-m-sulfonate de l'hydrazide de l'acide p-(p'-bromphényl-sulfonyl)-benzoïque.*


Br – C₆H₄ – SO₂ – C₆H₄ – CONH – N = CH –
SO₃]⊖ . H₃N⊕ – NHCO – C₆H₄ – SO₂ – C₆H₄ – Br

De 2 g d'hydrazide de l'acide diphénylsulfone-4'-brome-4-carboxylique, dans 60 ml d'acide acétique glacial et 0,52 g d'acide benzaldéhyde-*m*-sulfonique, dans les conditions indiquées précédemment, on a obtenu environ 1,6 g de produit incolore, cristallin, à p.f. = = 140–141° (mélange acide acétique – éther de pétrole), soluble dans le méthanol, l'éthanol, l'éthylène-glycole, le benzène, l'acétate d'éthyle, l'acétone, insoluble dans la ligroïne et l'éther de pétrole. Rd. = 34,3 %.

$C_{33}H_{26}O_9N_4Br_2S_3$ Calculé S % = 10,94 Calculé N % = 6,37
(M = 878,60) Trouvé S % = 10,79 Trouvé N % = 6,49

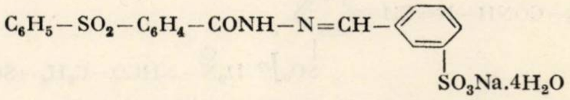
4. *Sulfonyl-bis[N(p-benzoyl)-hydrazino-N'-benzylidène-m-sulfonate]* *de la dihydrazide de l'acide p, p'-diphénylsulfone-dicarboxylique.*


CH=N–NHCO
CONH–N=CH
H₂N–NHCO–C₆H₄–SO₂–C₆H₄–CONH–NH₃⊕
O₃S–
–SO₃
SO₂
⊖
⊖
· [H₃N⊕ – NHCO – C₆H₄ – SO₂ – C₆H₄ – CONH – NH₂

Selon la technique de travail, indiquée pour les composés précédents, de 3 g d'hydrazide de l'acide diphényl-sulfone-4', 4-dicarboxylique dans 60 ml d'acide acétique glacial et 1,6 g d'acide benzaldéhyde-*m*-sulfonique, on a obtenu environ 3 g de produit cristallin, incolore à p.f. = 245° (acide acétique glacial – ligroïne), soluble dans le méthanol, l'éthanol, l'acide acétique glacial, l'acétone, l'acétate d'éthyle, difficilement soluble dans le xylène, l'eau, l'éther de pétrole, la ligroïne. Rd. = 29 %.

$C_{56}H_{50}O_{18}N_{12}S_5$ Calculé S % = 11,97 Calculé N % = 12,55
(M = 1339,38) Trouvé S % = 12,05 Trouvé N % = 12,73

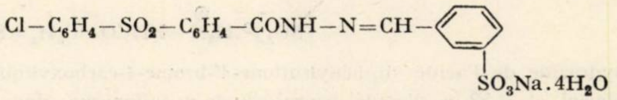
5. *Sel de sodium de l'acide N-[p-(phényl-sulfonyl)-benzoyl]-hydrazino-N′-benzylidène-m-sulfonique.*



1 g d'hydrazide de l'acide diphénylsulfone-4-carboxylique, dissous dans 20 ml d'acide acétique glacial est traité avec 0,51 g de sel de sodium de l'acide benzaldéhyde-*m*-sulfonique. On chauffe sur bain de sable jusqu'à ébullition, durant 90 minutes. Par refroidissement, on obtient un produit cristallin à p.f. = 242° (pyridine-éther), soluble dans l'eau et la pyridine, peu soluble dans le méthanol, l'éthanol, l'éthylène-glycole, le propylène-glycole, l'acétate d'éthyle, l'acétone, insoluble dans l'éther, la ligroïne, l'éther de pétrole. Rd. = 62 %.

$C_{20}H_{15}O_6N_2S_2Na$ Calculé N % = 6,00
(M = 466,47) Trouvé N % = 6,19

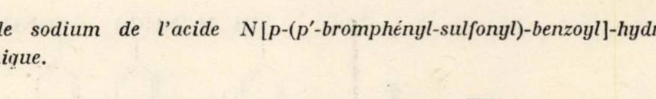
6. *Sel de sodium de l'acide N-[p-(p′-chlorphényl-sulfonyl)-benzoyl]-hydrazino-N′-benzylidène-m-sulfonique.*



Employant 1 g d'hydrazide de l'acide diphénylsulfone-4′-chlore-4-carboxylique et 0,90 g sel de sodium de l'acide benzaldéhyde-*m*-sulfonique nous avons obtenu un produit à p.f. = 167° avec décomposition — (pyridine-éther) — très soluble dans l'eau et la pyridine, peu soluble dans le méthanol, l'éthanol, l'éthylène-glycole, l'acétone, l'acide acétique glacial, le cyclohexanol, l'acétate d'éthyle, insoluble dans l'éther, la ligroïne, l'éther de pétrole. Rd. = 56 %.

$C_{20}H_{14}O_6N_2ClS_2Na$ Calculé N % = 5,59
(M = 500,91) Trouvé N % = 5,65

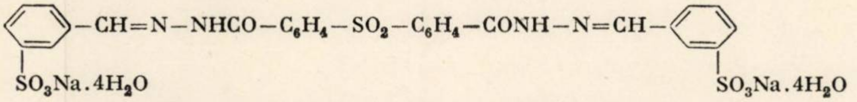
7. *Sel de sodium de l'acide N[p-(p′-bromphényl-sulfonyl)-benzoyl]-hydrazino-N′-benzylidène-m-sulfonique.*



1 g d'hydrazide de l'acide diphénylsulfone-4′-brome-4-carboxylique et 0,78 g sel de sodium de l'acide benzaldéhyde-*m*-sulfonique ont fourni un produit microcristallin à p.f. = 233°, avec décomposition — (pyridine-éther) — très soluble dans l'eau et la pyridine, soluble dans l'éthylène-glycole, le propylène-glycole, le cyclohexanol, l'acétate d'éthyle, l'alcool benzylique, insoluble dans l'acétone, l'éther de pétrole. Rd. = 50 %.

$C_{20}H_{14}O_6N_2BrS_2Na$ Calculé N % = 5,13
(M = 545,38) Trouvé N % = 5,26

8. *Sel de sodium de l'acide sulfonyl-bis-[N(p-benzoyl)-hydrazino-N'-benzylidène-m-sulfonique]*.



1 g d'hydrazide de l'acide diphénylsulfone-4'-4-dicarboxylique dans 30 ml d'acide acétique glacial et 0,849 g sel de sodium de l'acide benzaldéhyde-*m*-sulfonique, ont fourni un produit cristallin, à p.f. = 220°, avec décomposition (pyridine-éther), très soluble dans l'eau et la pyridine, soluble dans l'éthanol, le méthanol, l'éthylène-glycole, l'acide acétique glacial, l'acétate d'éthyle, l'éther, l'alcool benzylique, insoluble dans le benzène, le xylène, l'acétone, le cyclohexanol, le dyoxane, l'alcool izopropylique. Rd. = 60 %.

$C_{28}H_{20}O_{10}N_4S_3Na_2$ Calculé N % = 7,95
(M = 704,59) Trouvé N % = 8,12

CONCLUSIONS

Afin d'obtenir certains composés solubles de la classe des diphénylsulfone-hydrazidones nous avons condensé des diphénylsulfone-hydrazides avec l'acide benzaldéhyde-*m*-sulfonique et avec le sel de sodium de ce dernier.

Nous avons obtenu ainsi huit nouveaux dérivés, non cités dans la littérature, dont la constitution a été déterminée par analyse quantitative (semi-microdosage de l'azote et du soufre).

Dans le but d'établir la structure exacte des nouveaux produits, on a procédé à une étude spectroscopique en infrarouge. On a également étudié les spectres en infrarouge des hydrazides correspondantes, de même que sur d'autres molécules, plus simples, non étudiées jusqu'à présent du point de vue spectroscopique. Les données de l'analyse spectrale en infrarouge ont confirmé la structure des produits, structure proposée par voie chimique.

Dans le présent travail, on expose aussi une série de considérations théoriques, concernant l'emploi en synthèse de la composante carbonylique *m*-substituée, destinée à empêcher la scission enzymatique des hydrazidones synthétisées.

Sur les produits synthétisés on a procédé au test de l'activité antituberculeuse *in vitro*, à l'égard du *Mycobacterium tuberculosis*, var. *hominis*, H 37 Rv ; il a été prouvé que certains d'entre eux possèdent une activité intense.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 97–101 (1965)

SYNTHESES STARTING FROM HYODESOXYCHOLIC ACID[1]

FRANCISC HODOŞAN,[2] ALEXANDRA POP-GOCAN and NICOLAE ŞERBAN

Academy of the R.P.R., Chemical Institute, Cluj, Str. Donath 65

Received June 18, 1964

The preparation of very pure steroid compounds necessary to the determination of certain physical properties is described.

In the course of our investigations dealing with the determination of certain physical properties of the steroid compounds we were obliged to prepare a series of substances possessing certain structural and steric characteristics. Since many of these compounds are not described in the literature until now, we consider that their publication would be useful. A number of original observations related to some already known experimental facts of interest for chemists working in the steroid field were also accumulated.

In the present paper we discuss only those transformations whose starting point was the hyodesoxycholic acid (Ia). In the choice of the methods of preparation the obtaining of a high purity was taken into account rather than the obtaining of good yields.

The steric situation within the molecule of $3\alpha,6\alpha$-dihydroxylated 5β-steroids renders possible selective oxidations. The site where these take place depends upon the nature of the reagent used. Thus, the Oppenauer reaction,[3,4] or the utilization of cyclohexanone in the presence of Raney Nickel[5] and the oxidation with N-bromo-succinimide (NBS),[6–10] lead to 3-oxo compounds. The selective oxidation at C-6 is, in exchange, obtained with an equivalent of CrO_3.[11, 12]

---

[1] The investigations were performed in the frame of the cooperation convention with the Chemical and Pharmaceutical Research Institute, Cluj.

[2] To whom correspondence concerning this paper should be addressed.

[3] T. F. Gallagher and J. R. Xenos, *J. Biol. Chem.*, **165**, 365 (1946).

[4] G. Wakabayashi, *J. Japan biol. Chem.*, **22**, 211 (1950) ; *Chem. Abstr.*, **46**, 1010 (1952).

[5] R. Justoni and R. Pessina, *Il Farmaco*, **8**, 332 (1953) ; **9**, 359 (1954).

[6] K. Takeda and J. Kawanami, *J. Biochem.* (*Japan*), **41**, 303 (1954) ; *Chem. Abstr.*, **48**, 12157 (1954).

[7] K. Takeda, T. Kubota and J. Kawanami, *J. Biochem.* (*Japan*), **44**, 51 (1957).

[8] D. N. Jones and G. H. R. Summers, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2594.

[9] F. Hodoşan, O. Mantsch, M. Kircz and E. Hendler, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **8**, 915 (1962).

[10] G. Langbein and B. Steinert, *Chem. Ber.*, **95**, 1873 (1962).

Obviously, in all of the above mentioned reactions the monoketone appears finally impurified with the corresponding 3,6-diketone and often with the unreacted 3α,6α-diol. Therefore, the separation of the main product is sometimes very laborious, as it is, for instance, the isolation of 3-oxo-6α-hydroxy steroids described by R. Justoni and R. Pessina.[5]

Based on the aforesaid considerations, we chose as intermediate for the preparation of the methyl 3-oxo-6α-hydroxy-5β-cholanate (IIIb), the 3,3-dimethoxy compound II. The formation of this latter (II) from the crude product obtained by NBS oxidation of the hyodesoxycholic acid (Ia) assures a convenient and efficient separation of the monoketone from the by-products.[7] Indeed, we found that the acidic hydrolysis of compound II leads to the free ketone IIIb sufficiently pure to be utilized without purification to further syntheses. By recrystallization of the crude compound IIIb we obtained a sample melting at 99—100°, i.e. remarkably higher than it was given in the literature.[5]

The Wolff-Kishner reduction of the crude compound IIIb led to the 6α-hydroxy compound IVa, which could be also purified to a higher degree than it was already described.[8, 11] It follows, therefore, that the transformations Ia→II→IIIb→IVa lead to a very pure final product, in contrast with the methods passing through the free acid IIIa.[8, 11]

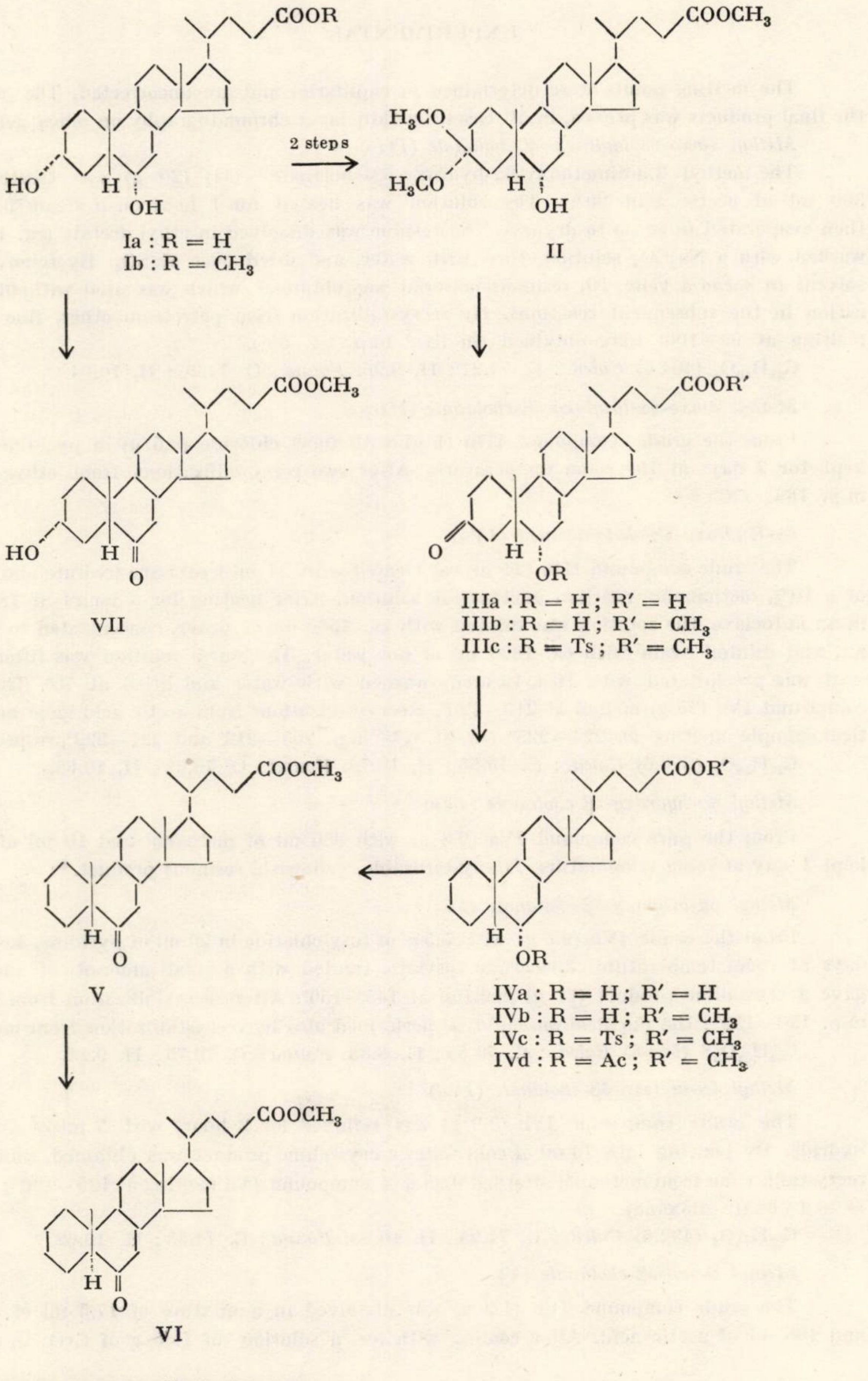
In spite of its high purity, the acid IVa did not provide a crystalline methyl ester IVb; the tosylation and the acetylation of this latter resulted, in exchange, in easily crystallizable products IVc and IVd, respectively. By the oxidation of compound IVb with CrO_3 we obtained the methyl 6-oxo-5 VI β-cholanate (V), easily convertible into the 5α-isomer by acidic equilibration.

As it was mentioned above, the oxidation of the methyl hyodesoxycholate (Ib) with an equivalent of CrO_3 yields the 6-mono-ketone VII. By working under the conditions described in the literature,[11] we obtained a product which after purification from the indicated solvent still contained an important amount of 3,6-diketone, as it was shown by the thin layer chromatography on silica gel G. This by-product was removed by adsorption on an Al_2O_3 column, but in spite of this purification the final product VII could not be obtained with the indicated melting point.[11]

---

[11] W. M. Hoehn, J. Linsk and R. B. Moffett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1855 (1946).

[12] R. Zepter, Dissertation, Jena 1960.


COOR
HO
H
OH
2 steps
COOCH₃
H₃CO
H₃CO
H
OH
Ia : R = H
Ib : R = CH₃
II
COOCH₃
HO
H
O
VII
COOR′
O
H
OR
IIIa : R = H ; R′ = H
IIIb : R = H ; R′ = CH₃
IIIc : R = Ts ; R′ = CH₃
COOCH₃
H
O
V
COOR′
H
OR
IVa : R = H ; R′ = H
IVb : R = H ; R′ = CH₃
IVc : R = Ts ; R′ = CH₃
IVd : R = Ac ; R′ = CH₃
COOCH₃
H
O
VI

EXPERIMENTAL

The melting points were determined in capillaries and are uncorrected. The purity of the final products was proved, in all cases, by thin layer chromatography on silica gel G.

Methyl 3-oxo-6α-hydroxy-5β-cholanate (IIIb)

The methyl 3,3-dimethoxy-6α-hydroxy-5β-cholanate[7] (II) (20 g) was treated with 300 ml of acetic acid 90%. The solution was heated for 1 hour on a steam bath and then evaporated *in vacuo* to dryness. The residue was dissolved in ethyl acetate (ca. 100 ml), washed with a Na_2CO_3 solution, then with water, and dried over $MgSO_4$. By removing the solvent *in vacuo* a yellowish resinous material was obtained, which was used without purification in the subsequent reactions. By recrystallization from petroleum ether, fine needles melting at 99—100° were obtained (in lit.[5] m.p. 94—95°).

$C_{25}H_{40}O_4$ (404.6) *Calcd.*: C, 74.21; H, 9.96. *Found*: C, 74.26; H, 10.04.

Methyl 3-oxo-6α-tosyloxy-5β-cholanate (IIIc)

From the crude compound IIIb (1 g) with tosyl chloride (0.5 g) in pyridine (4 ml), kept for 2 days at the room temperature. After two recrystallizations from ethyl acetate m.p. 189—190°.[3, 5]

6α-Hydroxy-5β-cholanic acid (IVa)

The crude compound IIIb (24 g) was treated with 24 ml hydrazine hydrate and 180 ml of a 10% methanolic natrium methoxyde solution. After heating for 4 hours at 180—210° in an autoclave, the solution was diluted with ca. 1500 ml of water, concentrated to ca. 200 ml, and diluted again with ca. 1800 ml of hot water. The warm solution was filtered, the acid was precipitated with HCl, filtered, washed with water and dried at 70°. The crude compound IVa (20 g) melted at 210—220°. Recrystallizations from acetic acid gave an analytical sample melting at 224—225° (in lit.[8,11] m.p. 203—212° and 221—222°, respectively).

$C_{24}H_{40}O_3$ (376.6) *Calcd.*: C, 76.55; H, 10.70. *Found*: C, 76.63; H, 10.68.

Methyl 6α-hydroxy-5β-cholanate (IVb)

From the pure compound IVa (9.8 g) with 980 ml of methanol and 10 ml of $POCl_3$ kept 1 day at room temperature. Uncrystallizable, yellowish, resinous product.[8]

Methyl 6α-tosyloxy-5β-cholanate (IVc)

From the crude IVb (9.5 g) with 5.5 g of tosylchloride in 20 ml of pyridine, kept for 2 days at room temperature. The crude tosylate, treated with a small amount of methanol, gave a crystalline product (11 g) melting at 145—150°. After recrystallization from benzine m.p. 150—152°; the purification could be performed also by recrystallization from methanol.

$C_{32}H_{48}O_5S$ (544.8) *Calcd.*: C, 70.55; H, 8.88. *Found*: C, 70.75; H, 9.14.

Methyl 6α-acetoxy-5β-cholanate (IVd)

The crude compound IVb (0.3 g) was refluxed for 2 hours with 5 ml of acetic anhydride. By pouring into 10 ml of cold water a crystalline product was obtained, which after recrystallization from methanol afforded 0.25 g of compound IVd melting at 135—136°; $[\alpha]_D = + 14.8°$ (in dioxane).

$C_{27}H_{44}O_4$ (432.6) *Calcd.*: C, 74.95; H, 10.25. *Found*: C, 74.53; H, 10.62.

Methyl 6-oxo-5β-cholanate (V)

The crude compound IVb (1.2 g) was dissolved in a mixture of 17.5 ml of dioxane and 105 ml of acetic acid. After cooling with ice, a solution of 1.45 g of CrO_3 in 87.5 ml of acetic acid was dropwise added, under stirring. The reaction mixture was then left overnight at room temperature, and poured into the same volume of water. The precipitate was extracted with benzene, and the organic layer washed with water. After drying, the benzene was removed *in vacuo*, and the residue recrystallized from a small amount of methanol. The obtained compound V (0.85 g) melted at 118–119°; $[\alpha]_D = -39.4°$ (in dioxane).

$C_{25}H_{40}O_3$ (388.6) *Calcd.* : C, 77.27; H, 10.38. *Found* : C, 77.41; H, 10.54.

Methyl 6-oxo-5α-cholanate (*VI*)

The pure V (0.4 g) was treated with 80 ml of acetic acid and 0.1 ml of conc. HCl, and refluxed for 1.5 hours. The solution was poured into cold water, the precipitate filtered and recrystallized from aqueous methanol (95 %). M.p. 84°.

$C_{25}H_{40}O_3$ (388.6) *Calcd.* : C, 77.27; H, 10.38. *Found* : C, 77.63; H, 10.47.

Methyl 3α-hydroxy-6-oxo-5β-cholanate (*VII*)

The methyl hyodesoxycholate (Ib) (10.1 g) was oxidized according to the procedure of W. M. Hoehn et al.[11] We obtained, after recrystallization from a mixture of ether and petroleum ether (2 : 1), a product (4 g) melting at 133–135° (in lit.[9] m.p. 136–139°); in this material we identified by thin layer chromatography on silica gel G an important amount of methyl 3,6-dioxo-5β-cholanate. We chromatographied then the product on 80 g of Al_2O_3 and eluted the diketone completely with benzene; the monoketone VII was eluted with methanol and recrystallized from aqueous methanol (70 %). M.p. 136–138° (in lit.[11] m.p. 144–146°).

Revue Roumaine de Chimie, 10, 103–108 (1965)

HYDROGEN BONDS. PART I. THE INFRARED STUDY OF THE STRENGTH OF HYDROGEN BOND IN SOME POLYHYDROXYACETYL-BENZENES

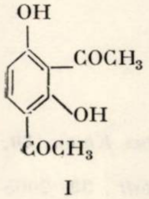
SIMONA BĂDILESCU and ILIE BĂDILESCU

Research Department, Chemical Works "Borzeşti", Oneşti

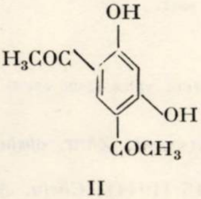
Received September 21, 1964

The strength of the hydrogen bonds in some di-(and tri-) acetyl resorcinol and phloroglucinol derivatives (I–V) was investigated by infrared spectroscopy. The strength of the hydrogen bonds is found to depend upon the extension of the conjugate system and on the basis of $\nu_{C=O}$ band displacements, the angular structure of 2,4-diacetylphloroglucinol is probable. The differences in physical properties exhibited by 2,4- and 4,6-diacetylresorcinol are attributed to the structural particularities revealed by infrared spectra. A modified synthesis of 2,4-diacetylphloroglucinol is presented.

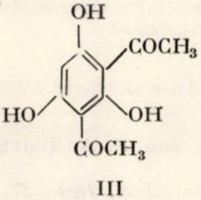
Earlier, Baker and his co-workers [1, 2] had pointed out that the pronounced differences in physical properties exhibited by 2,4-diacetylresorcinol (I) and 4,6-diacetylresorcinol (II) could be explained as a consequence of a single chelation in 4,6-diacetylresorcinol but a double chelation possible for the 2,4-isomer. However, in the infrared spectra of these compounds, the absorption band characteristic to free OH group did not appear [3] and, on the other hand, a single vibrational frequency for the C=O group was found [4] in the Raman spectra of both compounds. These spectral data together with recently reported dipole moments



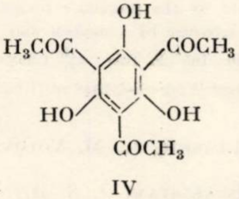
I



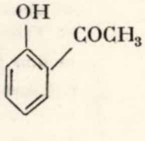
II



III



IV



V

---

[1] W. Baker, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 1684.

[2] W. Baker and P. Lothian, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 628.

[3] G. E. Hilbert, O. R. Wulf, S. B. Hendricks and U. Liddel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 548 (1936).

[4] G. B. Bonino and R. Manzoni-Ansidel, *Ricerca sci.*, **8**, II, no. 5–6 (1937); *Chem. Abstr.*, **32**, 4846 (1938).

measurements,[5] proved the double chelation as in 2,4-diacetylresorcinol (I) as in 4,6-diacetylresorcinol (II). Consequently, in order to explain the differences in physical properties of these compounds it became necessary to obtain supplementary data about their structure.

This paper presents the results of the infrared investigation of the strength of the hydrogen bond in the following chelated compounds : 2,4-diacetylresorcinol (I), 4,6-diacetylresorcinol (II), 2,4-diacetylphloroglucinol (III) and 2,4,6-triacetylphloroglucinol (IV). The strength of the hydrogen bond in 2-hydroxyacetophenone (V) was considered as a standard for the strength of the hydrogen bond in all investigated compounds. Accordingly, the shifts in the C=O frequency (in cm^{-1}) in the spectra of the investigated compounds with respect to that in 2-hydroxyacetophenone (V), in the same solvent, was defined as $\Delta\nu_{C=O}$ which measures the strength of the hydrogen bond in the investigated compound relatively to that in 2-hydroxyacetophenone (V). For the interpretation of the spectra we considered the shifts of the $\nu_{C=O}$ band, because the absorption bands of the strongly bonded OH group shifted so far that they merged with the CH absorption. Table 1 records the frequencies of the carbonyl absorption band of compounds I—V in carbon tetrachloride, chloroform and acetonitrile, along with the $\Delta\nu_{C=O}$ values for I—IV.

Table 1

Frequencies of the Carbonyl Absorption Bands

Compound	M.p. °C	M.p. lit	Frequency, cm^{-1} in			$\Delta\nu_{c=0}\,\text{cm}^{-1}$ [a]
			CCl_4	$CHCl_3$	CH_3CN	
2,4-Diacetylresorcinol (I)[6]	89	92[b]	1631	1627	1631	−16
4,6-Diacetylresorcinol (II)[7]	182,5	182	1652	1651	1651	+ 5
2,4-Diacetylphloroglucinol (III)[c]	168	168[d]	1629	1625	1624	−18
2,4,6-Triacetylphloroglucinol (IV)[8]	156	156	1625	1621	1625	−22
2-Hydroxyacetophenone (V)[e]	—	—	1647[f]	1645	1644	—

a) Relatively to 2-hydroxyacetophenone (V); values were evaluated from the C = O absorption bands n CCl_4 solution.

b) Lit.[9] m. p. 89°

c) Obtained by the procedure presented in the experimental part.

d) Value reported by Campbell and Coppinger[10]

e) B.p. 100—105°/25 Torr; n_D^{20} 1.5583

f) Hunsberger[11] reported 1648 cm^{-1} but Lecomte[12] found a different value (1635 cm^{-1}).

[5] A. E. Lutskii, L. M. Volova and P. A. Tcherniavski, *Zhur. obshchei Khim.*, **30**, 4085 (1960).

[6] S. S. Israelstam, *J. S. African Chem. Inst.*, **27**, 15 (1944); *Chem. Abstr.*, **39**, 2065 (1945).

[7] K. C. Gulati and K. Venkatataman, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 2376.

[8] G. Heller, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **42**, 2736 (1909).

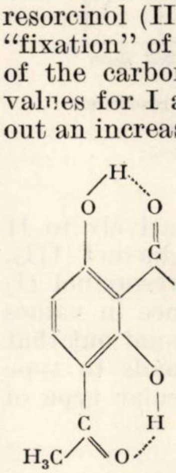
[9] T. W. Campbell and G. Coppinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2708 (1951).

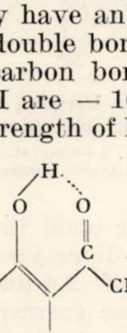
[10] W. Baker, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 71.

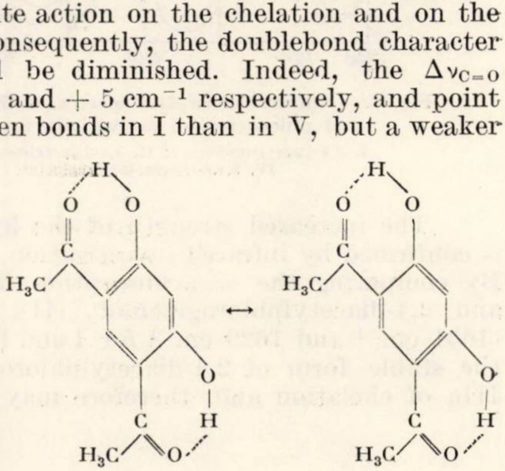
[11] I. M. Hunsberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 5626 (1960).

[12] J. Lecomte, *Bull. Soc. chim. France*, **1955**, 730.

It is significant that the frequencies of the carbonyl absorption of 2,4-diacetylresorcinol (I) and 4,6-diacetylresorcinol (II) differ by 21 cm^{-1} since this illustrates the pronounced difference in strength of the hydrogen bonds in the chelated rings. Furthermore, the fact that C=O absorption band of II occurs at a higher frequency in respect to that of I shows that the conjugate system is more extended in 2,4-diacetylresorcinol (I) than in the 4,6-isomer (II). This agrees with Pauling's assumption [13] concerning the different contribution of one Kekulé structure to the normal state of the molecules, the double-bond character of the bond between the carbon atoms holding the substituents being somewhat increased in 2,4-diacetylresorcinol (I) but not in 4,6-diacetylresorcinol (II). It can be seen, from Ia and Va, that the substituents in 2,4-diacetylresorcinol (I) and in 2-hydroxyacetophenone (V) are situated in such a way as to favour double chelation, whereas in 4,6-diacetylresorcinol (II) they have an opposite action on the chelation and on the "fixation" of the double bonds; consequently, the doublebond character of the carbon-to-carbon bond will be diminished. Indeed, the $\Delta\nu_{C=O}$ values for I and II are -16 cm^{-1} and $+5$ cm^{-1} respectively, and point out an increased strength of hydrogen bonds in I than in V, but a weaker bonding in II. The extension of the conjugated system decreases from 2,4-diacetylresorcinol (I) to V and still more to 4,6-diacetylresorcinol (II).


Ia


Va


IIa IIb

The difference in strength of the hydrogen bonds in 2,4-diacetylresorcinol (I) and 4,6-diacetylresorcinol (II) was also pointed out by ν_{OH} absorption bands which occur at 2400–3300 cm^{-1} for I and at 2700–3400 cm^{-1} for II. Furthermore, the C=C band, which is very sensitive concerning the conjugation effects shows a higher intensity in I relatively to that of II.

It is appropriate here to refer to the work of Tcheshko and Distanov [14] concerning the quantitative expression of the strength of the hydrogen bonds in II and V. The energy of the hydrogen bond, calculated from ultraviolet spectral data, was found to be 3.25 and 8.25 kcal/mol for II and V respectively. The difference by 5 kcal/mol of the energies appears to be very great in respect to the difference of only 5 cm^{-1} in $C=O$ frequencies but it may be an indication of the greater difference of the molecules in their fundamental and excited states.

---

[13] L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 2nd Edition, London, Oxford University Press, 1948, p. 321.

[14] F. F. Tcheshko and B. G. Distanov, *Zhur. obshchei Khim.*, **27**, 2851 (1957).

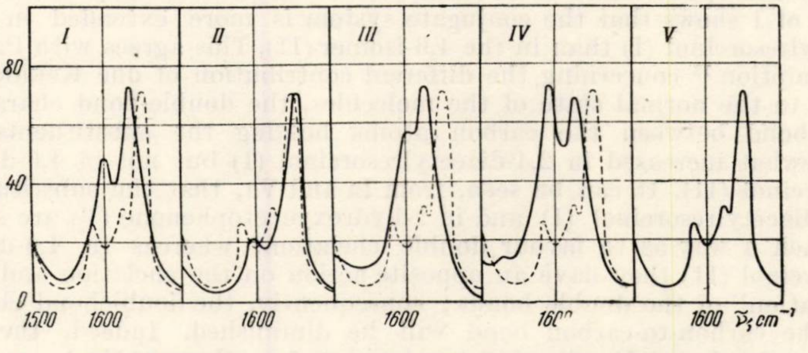
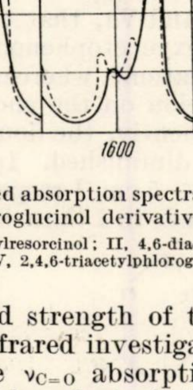
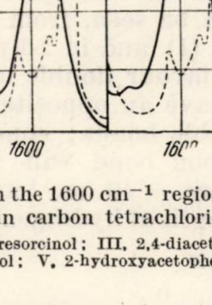


Fig. 1. — Infrared absorption spectra, in the 1600 cm^{-1} region, of some resorcinol and phloroglucinol derivatives, in carbon tetrachloride solutions :
I, 2,4-diacetylresorcinol ; II, 4,6-diacetylresorcinol ; III, 2,4-diacetylphloroglucinol ; IV, 2,4,6-triacetylphloroglucinol ; V, 2-hydroxyacetophenone.

The increased strength of the hydrogen bond in I relatively to II is confirmed by infrared investigation of 2,4-diacetylphloroglucinol (III). By comparing the $\nu_{C=O}$ absorption bands of 2,4-diacetylresorcinol (I) and 2,4-diacetylphloroglucinol (III), the close correspondence in values (1631 cm^{-1} and 1629 cm^{-1} for I and III respectively) may point out that the stable form of 2,4-diacetylphloroglucinol (III) corresponds to type IIIa of chelation and, therefore may indicate that the angular type of chelation, as Ia and IIIa, is more stable than the linearly chelated type (IIa, IIb, IIIb).



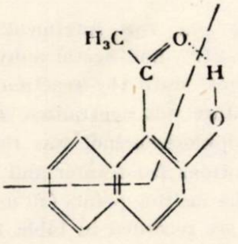
IIIa



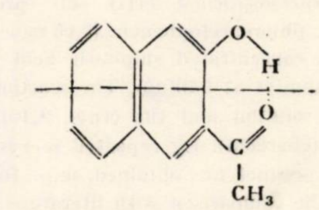
IIIb

Formally, one may compare the strength of the hydrogen bonds in I and II with those in 1-hydroxy-2-acetonaphthone (VI) and 3-hydroxy-

2-acetonaphthone (VII). Hunsberger[11] has found the $\nu_{C=O}$ absorption band for VI and VII at 1630 cm^{-1} and 1657 cm^{-1} respectively, and Flett[15] reported 2400–3400 cm^{-1} for the ν_{OH} band of VI. The coincidence in $\nu_{C=O}$ values of 2,4-diacetylresorcinol (I) and 1-hydroxy-2-acetonaphthone (VI) confirms the above considerations on the structure of compounds I–III and supports the supposition that in I, which is similar to VI, the π electrons are extended into the two chelated rings, but in II and in VII the conjugated system is less extended. Accordingly, the carbonyl absorption band, exhibited by 4,6-diacetylresorcinol (II), shifts to higher frequencies, showing a weaker hydrogen bonding in chelate rings because of the smaller degree of conjugation.



VI



VII

The spectrum of 2,4,6-triacetylphloroglucinol (IV) shows the $\nu_{C=O}$ absorption band even more shifted than that of 2,4-diacetylresorcinol (I) because of the possibility of a triple conjugated chelation. Thus both $\Delta\nu_{C=O}$ of 22 cm^{-1} and the shift of OH absorption band at 1800–3250 cm^{-1} show the strongest hydrogen bonding in the chelated rings of IV than in all investigated compounds. The strength of hydrogen bonds in 2,4,6-triacetylphloroglucinol (IV) may be attributable to the symmetry of molecule besides the strong effect of the conjugated chelation which increases the contribution of one Kekulé structure to the normal state of molecule, much more in IV than in I and V.

★

It can be seen that the strength of the hydrogen bond in the investigated compounds increases in the order II < V < I < III < IV and in the same way increases the percentage contribution of the one Kekulé structure to the normal state of the molecules.

The pronounced differences in physical properties of 2,4-diacetylresorcinol (I) and 4,6-diacetylresorcinol (II) can be explained on the basis of the above considerations about their structures involving the significant difference in chelation.

It can be seen from table 1 that the polarity of solvents does not influence noticeably the carbonyl frequencies, evidencing the very strong hydrogen bonding in all investigated compounds.

---

[15] M. St. C. Flett, *Spectrochim. Acta*, **10**, 21 (1957).

EXPERIMENTAL

Preparation of Materials. The investigated compounds were prepared according to known procedures (references in table 1) and purified by recrystallization from several solvents until melting points were constant.

2,4-Diacetylphloroglucinol (III) was prepared *via* the intermediate phloroacetophenone.[16] Thus, phloroacetophenone (0.05 mole ; m.p. 219°) and acetic anhydride (0.1 mole) were heated with concentrated sulphuric acid (6 drops) until the reaction mixture turned dark red (5–6 minutes at boiling). The reaction mixture was neutralized with 5% aqueous sodium carbonate solution and the crude 2,4-diacetylphloroglucinol was recrystallized from aqueous ethanol (charcoal). By repeated recrystallizations from water and extractions with acetone the pure product was obtained, m.p. 168°. The melting points (all uncorrected) of the compounds and the comparison with literature data are recorded in table 1.

Infrared spectra. All spectra were determined with a UR–10 Carl Zeiss-Jena spectrophotometer with NaCl and LiF prisms. The data in table 1 were recorded with a probable error of about $\pm$ 2 cm^{-1}. The solvents were used without supplementary purifications : carbon tetrachloride and chloroform, "for infrared spectroscopy" (Union Chimique Belge) and acetonitrile, a Chinoin "pro analysi" reagent. The $\Delta\nu_{C=O}$ values were evaluated from the $\nu_{C=O}$ absorption bands in 0.002–0.01 molal solutions in carbon tetrachloride.

Acknowledgments. The authors express their warm thanks to Dr. A. T. Balaban (Institute for Atomic Physics) and to Mr. M. Elian (Institute of Organic Chemistry of the Academy of the R.P.R.) for helpful discussions.

---

[16] K. C. GULATI, S. H. SETH and K. VENKATARAMAN, "Organic Syntheses", Coll. vol. 2, New York, John Wiley & Sons, 1955, p. 522.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

F 1103

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1983

INDEX DU TOME 9, 1964

A. INDEX DES AUTEURS

page

Albert Francisc und Eva Butuceanu, Margareta Cupfer, Maria Stoia. Bestimmung des α-Naphthylamins in Gegenwart von β-Naphthylamin . . 441
— und E. Butuceanu und M. Cupfer. Maßanalytische Bestimmung von β-Naphthylamin in Gegenwart von α-Naphthylamin 835
Almasi Lucreţia und Andrei Hantz. Über heteroorganische Verbindungen. XX. Reaktionen des O,O-Diäthylnatrium-thiophosphites mit p-Chlorbenzolschwefelchlorid- bzw. p-Chlorbenzolsulfinylchlorid 155
— Über heteroorganische Verbindungen. XXI. Neue Vertreter der O,O-Dialkylestere der Arylsulfonamid-thiophosphorsäuren und Struktur ihrer Alkylierungsprodukte 433
Almási Nicolae and Ladislau Szotyori, Margareta Domokos. The reaction between the sodium alkoxides and α-haloketones (III). The reaction of sodium-methoxide on p-, m- and o-nitro-α-bromopropiophenones 531
— voir Szotyori L. 545
Antonescu Elena, voir Spacu P. . . 121, 405
Avram Margareta, voir Dinulescu G. Ilie 351
Bădilescu Ilie. The preparation of p-iodoacetoacetanilide 887
Bacaloglu R., voir Reichel J. 299
Balaban A. T. and Maria Gavăt, P. T. Frangopol, Maria Mocanu, C. D. Nenitzescu. Pyrylium salts obtained by diacylation of olefins. Part XIII. Pyrylium salts with *para*-substituted phenyl groups 79
— and Z. Simon. Aromaticity. Part IV. On the aromaticity of five-membered rings containing boron and nitrogen heteroatoms 99
— voir Fărcaşiu D. 137, 727
— voir Simon Z. 339
Balint A., voir Reichel J. 751
Balogh A., voir Hodoşan F. . . 637, 857

page

Bărbulescu Florica et I. St. Popescu, E. Segal. Phénomènes électrochimiques dans des sels hydratés solides . 33
— et Elena Constantinescu, Ioan St. Popescu. Éléments thermogalvaniques 105
— voir Murgulescu I. G. 255
Bîrcă-Gălăţeanu D. and Cătălina Demetrescu. Infrared spectra of some new cyanoacetylhydrazide derivatives 203
Bodea Cornel und Virgil Tămaş, Gavril Neamţu. Partialsynthesen von Dehydrocarotinen. I. Dehydrocarotine aus β-Carotin 359
— and Ioan Silberg. Phenothiazones. X. Derivatives of 1,2-dihydro-3H-phenothiazine : undecachloro-1,2-dihydro-3H-phenothiazine 425
— and I. Silberg. Free radicals of phenothiazines and related compounds. I. The thermal decomposition of undecachloro-1,2-dihydro-3H-phenothiazine and the free radical octachlorophenothiazinyl 505
— and Elena Nicoară, Tamara Salontai. Eschscholtzxanthone a new carotenoid with retro-structure from the *Taxus baccata* fruit 517
— und Virgil Tămaş, Gavril Neamţu. Partialsynthesen von Dehydrocarotinen. II. Dehydrocarotine aus Zeaxanthin und Physalien. 839
Bodor Nicolae and Ludovic Fey, Magda Kircz, Francisc Hodoşan. On the direct iodination of 20-oxo-pregnanes 147
Bojan N., voir Ripan Raluca 829
Bostan Marcel, voir Poni P. Margareta 575
Braniski Al., Die Hydratations- und Hydrolysereaktionen der Barium- und Strontiumaluminate mit Bindemitteleigenschaften 585
Brezeanu Marieta, voir Simon Z. . . . 113
— voir Spacu P. 475, 801
Brynestad J. and K. Grjotheim, C. Krohn. Theoretical treatment of

page

equilibria in fused mixtures of reciprocal salt systems 163
Burlacu George, voir Ralea Radu . . 703
Butuceanu Eva, voir Albert Francisc 441, 835
Cădariu I., voir Oniciu L. 849
Chiorean Lucia, voir Popper Erwin 383, 663
Chiotan C. et I. Zamfir, M. Szabó. Une nouvelle méthode pour l'obtention du ^{35}S élémentaire 191
— et I. Zamfir, L. I. Ciplea. Marquage au ^{35}S par échange isotopique des substances organiques à action antituberculeuse 195
— voir Gălăţeanu I. 601
Ciofu Angela, voir Ionescu Mircea. . 389
Ciplea L. I., voir Chiotan C. 195
Cismaru D. and Z. Simon, C. Volanschi. Infrared absorption spectra of bismuth nitrate and of bismuthyl nitrate 681
— und M. Vass. Kinetik der Azotierung von Aluminiumfilmen bei hohen Temperaturen I. Mitteilung 823
Ciurdaru Gheorghe, voir Dénes I. Viorica 375, 867
Ciurea Liliana and V. E. Sahini, C. Volanschi. Absorption spectra of some metal-ketyls 819
Constantinescu Elena, voir Bărbulescu Florica 105
Constantinescu O., voir Spacu P. . . . 801
Cormoş L., voir Silberg Al. 215
Cornea Irina, voir Murgulescu I. G. . 809
Crăciun-Ciobanu Aglaia, voir Fişel Simon 559
— voir Popescu Ion 619
Crăciun Teofil, voir Ionescu Mircea. . 389
Cristu M., voir Gălăţeanu I. 601
Cristurean Elena, voir Spacu P. . . 265
Cupfer Margareta, voir Albert Francisc 441, 835
Czegledi L., voir Macarovici Gh. Const. 411
Damaschin M., voir Murgulescu I. G. 29
Demetrescu Cătălina, voir Bîrcă-Gălăţeanu D. 203
— voir Teodorescu Nicolae 779
Demian A., voir Reichel J. 229, 751
Dénes I. Viorica and Gheorghe Ciurdaru, Marcela Fărcăşan, Methylene bases of heterocycles. V. Rearrangement of thiolcarboxylic esters : a new way to 4-thiazolines 375
— and Gheorghe Ciurdaru, Marcela Fărcăşan. Methylene bases of heterocycles. VI. Thermal reaction of certain carboxylic esters 867
Dinulescu G. Ilie and Margareta Avram, Gheorghe D. Mateescu, Costin D. Nenitzescu. Investigations in the cyclobutane series. XIV. A rearrangement of the 3,4,7,8-dibenzobicyclo[4.2.0]octa-3,7-diene system 351
Domokos Margareta, voir Almási Nicolae 531
— voir Szotyori L. 545
Duca Al., voir Ripan Raluca 177
Eger I., voir Ripan Raluca 829
Fărcăşan M., voir Dénes I. Viorica 375, 867
Fărcaşiu D. and M. Fărcaşiu, A. T. Balaban. Pyrylium salts obtained by diacylation of olefins. Part XIV. Acetylation of α, β-unsaturated ketones, β-hydroxyketones and β-chloroketones derived from 2-methylbutenes 137
— and A. T. Balaban, M. Gutmann. On the acetylation of 4-chloro-3,4-dimethylpentane-2-one with acetyl chloride-1-^{14}C 727
— Reaction of 2,6-dimethyl-4-pyrone with acetoacetonitrile 865
Fărcaşiu M., voir Fărcaşiu D. 137
Feldman Dorel, voir Simionescu Cristofor 65
Fey Ludovic, voir Bodor Nicolae . . 147
— voir Szotyori Ladislau . . . 545, 843
Fişel Simon et Aglaia Crăciun-Ciobanu, Ion Popescu, Margareta Poni. Une nouvelle méthode spectrophotométrique pour la détermination du Tl(III) 559
— voir Popescu Ion 619
— voir Ralea Radu 709
Fiti Maria. La radiolyse de l'acétylène en solution. I. L'action des radiations γ sur la solution aqueuse d'acétylène ; l'influence de la dose d'irradiation et du pH 451
Fodor G., voir Gălăţeanu I. 601
Foreword 3
Frangopol P. T., voir Balaban A. T. . 79
Frenkel Z., voir Silberg Al. 215
Furnică Gheorghe, voir Popa Simion. . 365
Gabe Iulian, voir Poni Margareta . 575
Gălăţeanu I. et G. Fodor, C. Chiotan, M. Cristu. Obtention du ^{59}Fe sans porteur 601
Gerdzhikov D. Sht. Vzaimosviaz mezhdu energiami metallicheskikh cristallicheskikh reshetok i poliarizuemostiami sootvetstvuiushchikh ionov . 263
Gheorghiu Constanţa, voir Spacu P. 265, 801
Giurgiu Diana, voir Ralea Radu 703, 709
Gocan Ileana, voir Popper Erwin . . 383
Gocan Simion, voir Liteanu Candin. . 651
— et Candin Liteanu. Thermochromatographie sur papier. V. Quelques considérations sur la relation entre les valeurs R$_F$ et le gradient de température 715

page

Gospodar P., voir Popescu Ion 619
Grecu Ioan, voir Popper Erwin 383
— et Maria Neamţu. Combinaisons complexes de l'hydrazide de l'acide isonicotinique. XII. Les fumarates isonicotinhydrazido-métalliques . . 879
Grigoraş Margareta and Natalia Simionescu, Cristofor Simionescu. Inhibition of lignification processes in vegetable tissues by means of antioxidants 487
Grigorescu-Sabău Carmen and Ştefania Spiridon. Ion exchange equilibria in the presence of organic solvents. II. The variation of the distribution coefficient of scandium 289
Grjotheim K., voir Brynestad J. . . . 163
Grohn H. und Cleopatra Vasiliu-Oprea. Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus beim mechano-chemischen Abbau von Polyamiden durch Schwingmahlung 757
Gutmann M., voir Fărcaşiu D. . . . 727
Hamburg Erika, voir Silberg Al. . . . 215
— voir Macarovici Gh. Const. . . . 51
— voir Hodoşan Francisc 857
Hantz Andrei, voir Almási Lucreţia 155, 433
Hodoşan Francisc, voir Bodor Nicolae 147
— and Alexandra Pop-Gocan. Steroids in adsorbed state. I. Adsorption of certain 5 α- and 5 β-cholanic and etianic acid derivatives on activated alumina 523
— and Nicolae Şerban, Ioan Jude, Alexandra Pop-Gocan, Arpád Balogh. A novel route to 3 β-halo-Δ^5-pregnene and $\Delta^{3,5}$-pregnadiene derivatives 637
— and Arpád Balogh, Erika Hamburg. Steroids with modified side chain. I. Preparation of some 24-methyl-cholane derivatives 857
Hörer Oswald, voir Nicolau Claude 319, 325
— Gelatinierung des Natriumstearathydrosols im elektrischen Felde . . 645
— and Ernest Thomas, Maria Mira, Claude Nicolau. Free radicals in enzymic reactions. III. Kinetic and thermodynamic characteristics of *p*-phenylendiamine oxidation in the presence of ceruloplasmin 871
Ionescu Mircea et Silvia Ionuţ-Caragiani. Le caractère chimique héréditaire des formes biologiques et sa variabilité. Cas de l'espèce « Zea mays » 331
— et Teofil Crăciun, Angela Ciofu. Modifications des caractères chimiques des plantes agricoles par hybridation. Cas du maïs 389

page

Ionuţ-Caragiani Silvia, voir Ionescu Mircea 331
Iorga Nicolae, voir Poni Margareta . 575
Iosif I. und Schneider I. A. Über die gaschromatographische Trennung der Methanoxydationsprodukte 445
Kircz Magda, voir Bodor Nicolae . . 147
Krohn C., voir Brynestad J. 163
Jude I., voir Hodoşan Francisc. . . . 637
Lepădatu C., voir Spacu P. . . . 39, 475
Liteanu Candin et Simion Gocan. Theromchromatographie sur papier. IV. Influences des anions sur la vitesse de migration du Cu^{2+} dans la chromatographie sur papier à gradient de température 651
— voir Gocan Simion 715
Macarovici Gh. Const. et G. Schmidt, Erika Hamburg, Etude des combinaisons complexes aux dérivés diphényliques. IX. Etude des spectres IR de quelques combinaisons complexes formées par le CuCl$_2$ avec des dérivés diaminodiphényliques 51
— et Rodica Micu-Semeniuc. Etude des combinaisons complexes aux dérivés diphenyliques. XI. La détermination des solubilités de quelques combinaisons complexes formées par le cuivre avec des dérivés diaminodiphenyliques au moyen des isotopes radioactifs ^{64}Cu ou ^{127}I 127
— et G. Schmidt. Sur les combinaisons complexes avec dérivés diphényliques. XIII. Combinaisons complexes des sels métalliques à *o,o'*- et *m, m'*-diaminodiphényle 397
— et L. Czeglédi. Sur l'obtention des combinaisons du thorium avec les acides D-gluconique et D-saccharique 411
— et G. Schmidt. Sur les combinaisons complexes avec des dérivés diphényliques. XIV. Les spectres IR et la structure de quelques combinaisons complexes de la benzidine avec les sels de Cu (II) des acides aliphatiques 693
Măndăşescu Laura and Alla Petruş, I. Matei. Synthesis of polyurethane elastomers, starting materials and intermediates. IX. The reactivity of some aromatic- and aromatic-aliphatic diisocyanates 491
Mandric Gheorghe, voir Matei I. . . 501
Mateescu D. Gheorghe, voir Dinulescu G. Ilie 351
Matei I., voir Măndăşescu Laura . . 491
— and G. Mandric. Synthesis of polyurethane elastomers, starting mater-

page
ials and intermediates. X. Synthesis of 2,4,2′,4′-dibenzyltetraisocyanate . 501
Marchidan D. I., voir Murgulescu I. G. 793
Micu-Semeniuc Rodica, voir Macarovici Gh. Const. 127
Mira Maria, voir Hörer Oswald . . . 871
Mirel C., voir Ripan Raluca 567
Mocanu Maria, voir Balaban A. T. . 79
Murgulescu I. G. and V. E. Sahini, M. Segal, M. Damaschin. Vibrational spectra and structure of copper and silver thiosulphate complexes . . . 29
— et Fl. Bărbulescu. Sur la solvolyse du diphénylchlorométhane dans un mélange d'alcool 255
— and D. I. Marchidan. Heats of mixing in binary fused salt systems . . 793
— et Irina Cornea. Etudes galvanostatiques sur la passivité des aciers inoxidables du type 18Cr-8Ni 809
— et D. Topor. Electromigration du lithium dans les nitrates alcalins fondus 815
Năşcuţiu Tiberiu. Papierchromatographie anorganischer Substanzen. R_f-Werte anorganischer Ionen in Methanol-Fließmitteln 273
— The analysis of inorganic substances by radioactivation on chromatographic paper. II. Thorium and rare earths 283
Neamţu Gavril, voir Bodea Cornel 359, 839
Neamţu Maria, voir Grecu Ioan . . 879
Nenitzescu C. D. On the mechanism of the Friedel-Crafts alkylation . . . 5
— voir Balaban A. T. 79
— voir Dinulescu G. Ilie 351
Nicoară Elena, voir Bodea Cornel . . 517
Nicolau Claude and Oswald Hörer, Ernest Thomas, Eugenia Stroescu, Iancu Pascaru. Free radicals in enzymatic reactions. I. Free radical formation in the coeruloplasmin-*p*-Phenylenediamine system 319
— and Ernest Thomas, Oswald Hörer, Eugenia Stroescu. Free radicals in enzymatic reactions. II. The action of Fe^{2+} ions on free radical formation in the coeruloplasmin-*p*-Phenylenediamine system 325
— voir Oswald Hörer 871
Oncescu Tatiana and Doina Zugrăvescu. Contributions regarding the influence of the acid concentration on the chromatographic behaviour of inorganic ions 131
Oniciu L. und E. Schmidt, I. Cădariu. Komplexverbindungen dreiwertiger Metalle mit organischen Hydroxysäuren. XX. Potentiometrische Bestimmung von Bildungskonstanten der Aluminium-salizylat- und Aluminium β-rezorzylatkomplexe 849
Oprea Spiridon, voir Simionescu Cristofor 65
Pascaru Iancu, voir Nicolau Claude. . 319
— voir, Spacu P. 801
Petruş Alla, voir Măndăşescu Laura 491
Pitea Iulia, voir Popper Erwin . 383, 663
Ploştinaru Silvia, voir Spacu P.. . 121, 405
Poni P. Margareta et Marcel Bostan, Nicolae Iorga, Iulian Gabe. Sels complexes avec l'acide 5-nitrobarbiturique. II. Complexes de l'acide 5-nitrobarbiturique avec l'hexaméthylènetétramine et Ba^{2+}, La^{3+}, Ce^{3+} . 575
— voir Fişel Simon 559
Popa Simion et G. Furnică. Oxydation catalytique de l'éthylbenzène à barbotage d'air en présence du naphténate de cobalt 365
Popescu Georgeta, voir Stchipanova E. P. 465
Popescu Ion und Simon Fişel, Aglaia Crăciun-Ciobanu, Profira Gospodaru. Beiträge zum Studium der Tl(III)-Komplexe. Das Gleichgewicht im System Chloroform-$TlCl_3$-HCl-Pyronin 619
— voir Fişel Simon 559
Popescu I. Şt., voir Bărbulescu Florica 33, 105
Pop-Gocan Alexandra, voir Hodoşan Francisc 523, 637
Popper Erwin und Ion Grecu, Iulia Pitea, Lucia Chiorean, Ileana Gocan. Beiträge zur photometrischen Bestimmung des Osmiums (Bestimmung mit dem Thioamid der α-Äthylisonikotinsäure) 383
— et Lucia Chiorean, Iulia Pitea. Méthode de dosage photocolorimétrique de microquantités d'or (III) par l'acide *p*-aminohippurique . . . 663
Ralea Radu et Diana Giurgiu, Simon Fişel. La séparation électrochromatographique de quelques isomères *cis-trans* et produits d'hydrolyse des complexes cobalt-diacidotétrammines 709
— et George Burlacu, Diana Giurgiu. Recherches oscillographiques avec l'électrode à jet d'amalgame de cuivre et zinc dans des milieux complexants. II. 703
Reichel J. und A. Demian. Die Trennungskomponente in der Synthese organischer Farbstoffe. XX. Über die Wirksamkeit von Phenylendisazo-Mittelgruppen (Zusammenfassende Mitteilung). 229

page

— und R. Bacaloglu, W. Schmidt. IR-Spektren von *p*-substituierten N-Phenylbenzamiden. Über die Struktur von acyklischen Säureamiden, unter Berücksichtigung ihrer IR- und UV-Spektren 299
— und R. Vîlceanu, W. Schmidt. Über die katalytische Kondensation von Tetrachlorkohlenstoff mit sekundären aromatischen Aminen 743
— und A. Balint, A. Demian, W. Schmidt. Über die Sulfonierung von 2-Methylnaphthalin mit Schwefelsäure bei 160°. I.. 751
Ripan Raluca et Al. Duca. Le comportement en solution aqueuse des hétéropolycombinaisons avec du tungstène et du cobalt (Co^{2+} et Co^{3+}). Etude polarographique et chromatographique sur papier 177
— and C. Mirel. The properties of metal-salts with O,O-diethyl-dithiophosphates. IV. Ni-O,O-diethyldithiophosphate 567
— et I. Eger, N. Bojan. Contributions à la détermination de l'uranium et des éléments qui l'accompagnent. Note I. La détermination photocolorimétrique de l'uranium à côté du fer et du fer à côté de l'uranium 829
Ruckenstein E., On absorption with chemical reaction 667
Sahini V. E., voir Murgulescu I. G. . . 29
— voir Ciurea Liliana 819
Salontai Tamara, voir Bodea Cornel . 517
Schmidt E., voir Oniciu L. 849
Schmidt G., voir Macarovici Gh. Const. 51, 397, 693
Schmidt W., voir Reichel J. . 299, 743, 751
Schneider I. A., voir Iosif I. 445
Segal E., voir Bărbulescu Florica . 33
Segal M., voir Murgulescu I. G. . . . 29
Şerban N., voir Hodoşan Francisc . . 637
Silberg Al. et Erika Hamburg, Z. Frenkel, L. Cormoş. Contributions à l'étude des thiazols. VII. Etude comparative des spectres infrarouges de quelques dérivés thiazoliques di- et trisubstitués 215
Silberg I, voir C. Bodea 425, 505
Simionescu Cristofor und Dorel Feldman, Spiridon Oprea. Untersuchungen über die Pfropfung von Cellulose und ihren Derivaten mit Polyvinylchlorid 65
— voir Margareta Grigoraş 487
— et C. Ungureanu. La polymérisation de l'acrylonitrile en présence de photosensibilisateurs 627

page

Simionescu Natalia, voir Grigoraş Margareta 487
Simon Zeno, voir Balaban A. T. . . . 99
— und Marieta Brezeanu. Über den *trans*-Effekt bei den ebenen Komplexverbindungen des zweiwertigen Platins 113
— and A. T. Balaban. Energy levels of pyrylium salts with *para*-substituted phenyl groups 339
— voir Cismaru D. 681
Solacolu Şerban. Correlation between thermal phase equilibria in the system $MgO\text{-}CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ and the nature of vitreous structures and the sulfate hardening properties of blast furnace slags 611
Spacu P. und Margareta Teodorescu, C. Lepădatu. Über die *cis-trans*-Isomerie der Komplexverbindung $[Fe\,Py_4\,(SCN)_2]$ 39
— und Elena Antonescu, Silvia Ploştinaru. Verbindungen des Lanthans und des Ceriums mit PAR (4-(2-Pyridylazo)-resorcinol) 121
— and Constanţa Gheorghiu, Elena Cristurean. Complex compounds of palladium (II) with paludrine. I. 265
— und Silvia Ploştinaru, Elena Antonescu. Über einige Europium- und Holmiumverbindungen 405
— und Maria Brezeanu, C. Lepădatu. Über die *cis-trans*-Isomerie der Verbindung $[CoDipy_2\,Cl_2]Cl$ 475
— und M. Brezeanu, C. Gheorghiu, O. Constantinescu, I. Pascaru. ESR-Spektren einiger Cu(II)-Verbindungen 801
Spiridon Ştefania, voir Grigorescu-Sabău Carmen 289
Stchipanova E. P. et Georgeta Popescu, A. T. Trapeznikov. La résistance et les propriétés thixotropiques des solutions d'oléates de sodium et l'influence de l'*o*-crésol 465
Stanciu Florica, voir Vîlcu Rodica . . 685
Stoia Maria, voir Albert Francisc. . . 441
Stroescu Eugenia, voir Nicolau Claude 319, 325
Szabó M., voir Chiotan C. 191
Szotyori Ladislau, voir Almási Nicolae 531
— and Nicolae Almási, Ludovic Fey, Margareta Domokos. The reaction between the sodium alkoxide and α-haloketones. IV. The action of sodium methoxide on *p*-, *m*- and *o*-methyl-α-bromopropiophenone 545

page
— und Ludovic Fey. Die Reaktion zwischen Natriummethoxyd und α-Brompropiophenon 843
Tămaş Virgil, voir Bodea Cornel 359, 839
Teodorescu Margareta, voir Spacu P. . 39
Teodorescu N. und Cătălina Demetrescu. Beiträge zum analytischen Studium neuer substituierter Säurehydrazide als Derivate der Benzoylamino-zimtsäure 779
Thomas Ernest, voir Claude Nicolau 319, 325
— voir Hörer Oswald 871
Topor D., voir Murgulescu I. G. 815

page
Trapeznikov A. A., voir Stchipanova E. P. 465
Ungureanu C., voir Simionescu Cristofor 627
Vass M., voir Cismaru D. 823
Vasiliu-Oprea Cleopatra, voir Grohn H. 757
Vîlceanu R., voir Reichel J. 743
Vîlcu Rodica and Florica Stanciu. Heats of mixing in ternary systems 685
Volanschi C., voir Cismaru D. 681
— voir Ciurea Liliana 819
Zamfir I., voir Chiotan C. . . . 191, 195
Zugrăvescu Doina, voir Oncescu Tatiana 131

B. INDEX DES SUJETS

CHIMIE PHYSIQUE

page
ABSORBTION AVEC RÉACTION CHIMIQUE
— On absorption with chemical reaction. E. Ruckenstein 667
CHALEURS DE MÉLANGE
— Heats of mixing in ternary systems. Rodica Vîlcu and Florica Stanciu 685
— Heats of mixing in binary fused salt systems. I. G. Murgulescu and D. I. Marchidan 793
CHROMATOGRAPHIE
— Contributions regarding the influence of the acid concentration on the chromatographic behaviour of inorganic ions. Tatiana Oncescu and Doina Zugrăvescu 131
— Papierchromatographie anorganischer Substanzen. R_f-Werte anorganischer Ionen in Methanol-Fließmitteln. Tiberiu Năşcuţiu 273
— The analysis of inorganic substances by radioactivation on chromatographic paper. II. Thorium and rare earths. Tiberiu Năşcuţiu 283
— Thermochromatographie sur papier. IV. Influences des anions sur la vitesse de migration du Cu^{2+} dans la chromatographie sur papier à gradient de température. Liteanu Candin et S. Gocan 651
— Thermochromatographie sur papier. V. Quelques considérations sur la relation entre les valeurs R_F et le gradient de température. Simion Gocan et Candin Liteanu 715
— La séparation électrochromatographique de quelques isomères *cis-trans* et produits d'hydrolyse des complexes cobalt-diacidotetrammines. Radu Ralea, Diana Giurgiu et Simon Fişel 709
— Über die gaschromatographische Trennung der Methanoxydationsprodukte. I. Iosif und I. A. Schneider 445
CINÉTIQUE
— Kinetik der Azotierung von Aluminiumfilmen bei hohen Temperaturen. I. Mitteilung. D. Cismaru und M. Vass 823
COLLOÏDES
— Gelatinierung des Natriumstearathydrosols im elektrischen Felde. Oswald L. Hörer 645
— La résistance et les propriétés thixotropiques des solutions d'oléates de sodium et l'influence de l'*o*-crésol. E. P. Stchipanova, Georgeta Popescu et A. A. Trapeznikov . . . 465

page

CORROSION

— Etudes galvanostatiques sur la passivité des aciers inoxydables du type 18Cr-8Ni. I. G. Murgulescu et Irina Cornea 809

ÉCHANGE IONIQUE

— Ion exchange equilibria in the presence of organic solvents. II. The variation of the distribution coefficient of scandium. Carmen Grigorescu-Sabău and Ştefania Spiridon. . . . 289

ÉLECTROCHIMIE

— Phénomènes électrochimiques dans des sels hydratés solides. Fl. Bărbulescu, I. St. Popescu et E. Segal. . 33

— Eléments thermogalvaniques. Florica Bărbulescu, Elena Constantinescu et Ioan St. Popescu. . . . 105

NIVEAUX D'ÉNERGIE

— Energy levels of pyrylium salts with *para*-substituted phenyl groups. Z. Simon and A. T. Balaban 339

OSCILLOGRAPHIE

— Recherches oscillographiques avec l'électrode à jet d'amalgame de cuivre et zinc dans des milieux complexants. II. Radu Ralea, George Burlacu et Diana Giurgiu 703

POLAROGRAPHIE

— Le comportement en solution aqueuse des hétéropolycombinaisons avec du tungstène et du cobalt (Co^{2+} et Co^{3+}). Etude polarographique et chromatographique sur papier. Raluca Ripan et Al. Duca. 177

RÉSEAUX CRISTALLINS

— Vzaimosviaz mezhdu energiami metallicheskikh cristallicheskikh reshetok i poliarizuemostiami sootvetstvuiushcikh ionov. D. Sht. Gherdzhikov 263

SELS FONDUS

— Theoretical treatment of equilibria in fused mixtures of reciprocal salt systems. J. Brynestad, K. Grjotheim and C. Krohn 163

— Electromigration du lithium dans les nitrates alcalins fondus. I. G. Murgulescu et D. Topor. 815

page

SOLUBILITÉ

— Etude des combinaisons complexes aux dérivés diphényliques. XI. La détermination des solubilités de quelques combinaisons complexes formées par le cuivre avec des dérivés diaminodiphényliques au moyen des isotopes radio-actifs ^{64}Cu ou ^{127}I. Const. Gh. Macarovici et Rodica Micu-Semeniuc 127

SOLVOLYSE

— Sur la solvolyse du diphénylchlorométhane dans un mélange d'alcools. I. G. Murgulescu et Fl. Bărbulescu 255

SPECTRES EN INFRAROUGE

— Contributions à l'étude des thiazols. VII. Etude comparative des spectres infrarouges de quelques dérivés thiazoliques di- et trisubstitués. Al. Silberg, Erika Hamburg, Z. Frenkel et L. Cormoş 215

— IR-Spektren von *p*-substituierten N-Phenylbenzamiden. Über die Struktur von acyclischen Säureamiden, unter Berücksichtigung ihrer IR- und UV-Spektren. J. Reichel, R. Bacaloglu und W. Schmidt 299

— Infrared absorption spectra of bismuth nitrate and bismuthile nitrate. D. Cismaru, Z. Simon and C. Volanschi 681

— Sur les combinaisons complexes avec les dérivés diphényliques. XIV. Les spectres IR et la structure de quelques combinaisons complexes de la benzidine avec les sels de Cu(II) des acides aliphatiques. Const. Gh. Macarovici et G. Schmidt 693

— Absorption spectra of some metalketyls. Liliana Ciurea, V. E. Sahini and C. Volanschi 819

— Infrared spectra of some new cyanoacetylhydrazide derivatives. D. Bîrcă-Gălăţeanu and Cătălina Demetrescu 203

— Etude des combinaisons complexes aux dérivés diphényliques. IX. Etude des spectres IR de quelques combinaisons complexes formées par le $CuCl_2$ avec des dérivés diaminodiphényliques. Const. Gh. Macarovici, G. Schmidt et Erika Hamburg. . 51

SPECTRES DE RÉSONANCE

— ESR-Spektren einiger Cu(II)-Verbindungen. P. Spacu, M. Brezeanu,

page

C. Gheorghiu, O. Constantinescu und I. Pasçaru 801

SPECTRE DE VIBRATION

— Vibrational spectra and structure of copper and silver thiosulphate complexes. I. G. Murgulescu, V. E. Sahini, M. Segal and M. Damaschin 29

CHIMIE INORGANIQUE

CHIMIE ANALYTIQUE

— Beiträge zur photometrischen Bestimmung des Osmiums (Bestimmung mit dem Thioamid der α-Äthylisonikotinsäure). Erwin Popper, Ion Grecu, Iulia Pitea, Lucia Chiorean und Ileana Gocan 383

— Méthode de dosage photocolorimétrique des microquantités d'or (III) par l'acide *p*-aminohippurique. E. Popper, Lucia Chiorean et Iulia Pitea 663

— Contributions à la détermination de l'uranium et des éléments qui l'accompagnent. I. La détermination photocolorimétrique de l'uranium à côté du fer et du fer à côté de l'uranium. Raluca Ripan, I. Eger et M. Bojan. . 829

COMBINAISONS COMPLEXES

— Über die *cis-trans*-Isomerie der Komplexverbindung $[FePy_4 (SCN)_2]$. P. Spacu, Margareta Teodorescu und C. Lepădatu 39

— Über den *trans*-Effekt bei den ebenen Komplexverbindungen des zweiwertigen Platins. Z. Simon und Marieta Brezeanu 113

— Complex compounds of palladium (II) with paludrine. I. P. Spacu, Constanţa Gheorghiu and Elena Cristurean 265

— Sur les combinaisons complexes avec des dérivés diphényliques. XIII. Combinaisons complexes des sels métalliques à *o,o'*- et *m,m'*-diaminodiphényle. Const. Gh. Macarovici et G. Schmidt 397

— Über die *cis-trans*-Isomerie der Verbindung $[CoDipy_2Cl_2]$ Cl. P. Spacu, Maria Brezeanu und C. Lepădatu 475

— Sels complexes avec l'acide 5-nitrobarbiturique. II. Complexes de l'acide 5-nitrobarbiturique avec l'hexaméthylènetétramine et Ba^{2+}, La^{3+}, Ce^{3+} Margareta P. Poni, Marcel Bostan, Nicolae Iorga et Iulian Gabe . . 575

— Komplexverbindungen dreiwertiger Metalle mit organischen Hydroxysäuren. XX. Potentiometrische Bestimmung von Bildungskonstanten der Aluminium-salizylat- und Aluminium β-resorzylat-Komplexe. L. Oniciu, E. Schmidt und I. Cădariu . 849

— Beiträge zum Studium der Tl^{III}-Komplexe. Das Gleichgewicht im System Chloroform-$TlCl_3$-HCl-Pyronin. Ion Popescu, Simon Fişel, Aglaia Crăciun-Ciobanu und Profira Gospodaru 619

COMBINAISONS INORGANIQUES .

— Sur l'obtention des combinaisons du thorium avec les acides D-gluconiques et D-saccharíques. Const. Gh. Macarovici et L. Czegledi 411

— The properties of metal-salts with O,O-diethyl-dithiophosphates. IV. Ni-O,O-diethyl-dithiophosphate. Raluca Ripan and C. Mirel 567

LANTHANIDES

— Verbindungen des Lanthans und des Ceriums mit PAR (4-(2-Pyridylazo)-resorcinol). P. Spacu, Elena Antonescu und Silvia Ploştinaru. . . . 121

— Über einige Europium- und Holmiumverbindungen. P. Spacu, Silvia Ploştinaru und Elena Antonescu. . . 405

MATÉRIAUX LIANTS ET RÉFRACTAIRES

— Die Hydratations- und Hydrolysereaktionen der Barium- und Strontiumaluminate mit Bindemitteleigenschaften. Al. Braniski 585

— Correlation between thermal phase equilibria in the system MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2 and the nature of vitreous structures and the sulfate hardening properties of blastfurnace slags. Şerban Solacolu 611

SPECTROPHOTOMÉTRIE

— Une nouvelle méthode spectrophotométrique pour la détermination du Tl(III). Simon Fişel, Aglaia Crăciun-Ciobanu, Ion Popescu et Margareta Poni 559

CHIMIE ORGANIQUE

CHIMIE ANALYTIQUE

— Bestimmung des α-Naphthylamins in Gegenwart von β-Naphthylamin.

page

Francisc Albert, Eva Butuceanu, Margareta Cupfer und Maria Stoia 441

— Maßanalytische Bestimmung von β-Naphthylamin in Gegenwart von α-Naphthylamin. F. Albert, E. Butuceanu und M. Cupfer 835

— Beiträge zum analytischen Studium neuer substituierter Säurehydrazide als Derivate der Benzoylamino-zimtsäure. N. Teodorescu und Cătălina Demetrescu 779

COMPOSÉS AROMATIQUES

— Aromaticity. Part IV. On the aromaticity of five-membered rings containing boron and nitrogen heteroatoms. A. T. Balaban and Z. Simon . . . 99

COMPOSÉS CYCLIQUES

— Pyrylium salts obtained by diacylation of olefins. Part XIII. Pyrylium salts with *para*-substituted phenylgroups. A. T. Balaban, Maria Gavăt, P. T. Frangopol, Maria Mocanu and C. D. Nenitzescu . . . 79

— Pyrylium salts obtained by diacylation of olefins. Part XIV. Acetylation of α, β-unsaturated ketones, β-hydroxiketones and β-chloroketones derived from 2-methylbutenes. D. Fărcașiu, M. Fărcașiu and A. T. Balaban 137

— Investigations in the cyclobutane series. XIV. A rearrangement of the 3,4,7,8-dibenzobicyclo [4.2.0]octa-3,7-diene system. Ilie G. Dinulescu, Margareta Avram, Gheorghe D. Mateescu and Costin D. Nenitzescu 351

— Methylene bases of heterocycles. V. Rearrangement of thiol carboxylic esters : a new way to 4-thiazolines. Viorica I. Dénes, Gheorghe Ciurdaru and Marcela Fărcășan. 375

— Methylene bases of heterocycles. VI. Thermal reaction of certain carboxylic esters. Viorica Dénes, Gheorghe Ciurdaru and Marcela Fărcășan. 867

MACROMOLÉCULES

— Untersuchungen über die Pfropfung von Cellulose und ihren Derivaten mit Polyvinylchlorid. Cristofor Simionescu, Dorel Feldman und Spiridon Oprea 65

— Inhibition of lignification processes in vegetable tissues by means of antioxidants. Margareta Grigoraș, Natalia Simionescu and Cristofor Simionescu 487

— Synthesis of polyurethane elastomers, starting materials and intermediates. IX. The reactivity of some aromatic- and aromatic-aliphatic diizocyanates. Laura Măndășescu, Alla Petruș and I. Matei 491

— Synthesis of polyurethane elastomers, starting materials and intermediates. X. Synthesis of 2,4,2′,4′-dibenzyltetraisocyanate. I. Matei and G. Mandric. 501

— La polymérisation de l'acrylonitrile en présence de photosensibilisateurs. Cr. Simionescu et C. Ungureanu. . 627

— Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus beim mechano-chemischen Abbau von Polyamiden durch Schwingmahlung. H. Grohn und Cleopatra Vasiliu-Oprea 757

MÉCANISME DE RÉACTION

— On the mechanism of the Friedel-Crafts alkylation. C. D. Nenitzescu 5

RADICAUX LIBRES

— Free radicals in enzymatic reactions. I. Free radical formation in the coeruloplasmin-*p*-phenylenediamine system. Claude Nicolau, Oswald Hörer, Ernest Thomas, Eugenia Stroescu and Iancu Pascaru 319

— Free radicals in enzymatic reactions. II. The action of Fe^{2+} ions on free radical formation in the coeruloplasmin-*p*-phenylenediamine system. Claude Nicolau, Ernest Thomas, Oswald Hörer and Eugenia Stroescu . . 325

— Free radicals in enzymatic reactions. III. Kinetic and thermodynamic characteristics of *p*-phenylenediamine oxidation in the presence of coeruloplasmin. Oswald Hörer, Ernest Thomas, Maria Mira and Claude Nicolau 871

— Free radicals of phenothiazines and related compounds. I. The thermal decomposition of undecachloro-1,2-dihydro-3H-phenothiazine and the free radical octachlorophenothiazinyl. C. Bodea and I. Silberg 505

RÉACTIONS ORGANIQUES

— Über heteroorganische Verbindungen.

page

XX. Reaktionen des O,O-Diäthyl-natrium-thiophosphites mit *p*-Chlorbenzolschwefelchlorid- bzw. *p*-Chlorbenzolsulfinylchlorid. Lucreţia Almási und Andrei Hantz. 155

— Oxydation catalytique de l'éthylbenzène à barbotage d'air en présence du naphténate de cobalt. Simion Popa et G. Furnică 365

— Über heteroorganische Verbindungen. XXI. Neue Vertreter der O,O-Dialkylestere der Arylsulfonamid-thiophosphorsäuren und Struktur ihrer Alkylierungsprodukte. Lucreţia Almási und Andrei Hantz 433

— The reaction between sodium alkoxides and α-haloketones (III). The reaction of sodium-methoxide on *p*-, *m*- and *o*-nitro-α-bromopropiophenones. Almási Nicolae, Ladislau Szotyori and Margareta Domokos . . 531

— The reaction between sodium alkoxides and α-haloketones (IV). The action of sodium methoxide on *p*-, *m*- and *o*-methyl-α-bromo-propiophenone. Ladislau Szotyori, Nicolae Almási, Ludovic Fey and Margareta Domokos 545

— On the acetylation of 4-chloro-3,4-dimethylpentane-2-one with acetylchloride-1-^{14}C. D. Fărcaşiu, A. T. Balaban and M. Gutmann 727

— Reaction of 2,6-dimethyl-4-pyrone with acetoacetonitrile. D. Fărcaşiu 865

— Die Reaktion zwischen Natriummethoxyd und α-Brompropiophenon. Ladislau Szotyori und Ludovic Fey 843

STÉROÏDES

— On the direct iodination of 20-oxopregnanes. Nicolae Bodor, Ludovic Fey, Magda Kircz and Francisc Hodoşan 147

— Steroids in adsorbed state. I. Adsorption of certain 5α- and 5β-cholanic and etianic acid derivatives on activated alumina. Francisc Hodoşan and Alexandra Pop-Gocan 523

— A novel route to 3β-halo-Δ^5-pregnene and $\Delta^{3,5}$-pregnadiene derivatives. Francisc Hodoşan, Nicolae Şerban, Ioan Jude, Alexandra Pop-Gocan and Arpad Balogh 637

— Steroids with modified side chain. I. Preparation of some 24-methylcholane derivatives. Francisc Hodoşan, Arpad Balogh and Erika Hamburg 857

SYNTHÈSE DE COLORANTS

— Die Trennungskomponente in der Synthese organischer Farbstoffe. XX. Über die Wirksamkeit von Phenylendisazo-Mittelgruppen (Zusammenfassende Mitteilung). J. Reichel und A. Demian 229

— Über die katalytische Kondensation von Tetrachlorkohlenstoff mit sekundären aromatischen Aminen. J. Reichel, R. Vîlceanu und W. Schmidt 743

— Über die Sulfonierung von 2-Methylnaphthalin mit Schwefelsäure bei 160°. I. J. Reichel, A. Balint, A. Demian und W. Schmidt. 751

SYNTHÈSE DANS LE DOMAINE DE LA BIOCHIMIE

— Partialsynthesen von Dehydrocarotinen. I. Dehydrocarotine aus β-Carotin. Cornel Bodea, Virgil Tămaş und Gavril Neamţu 359

— Phenothiazones. X. Derivatives of 1,2-dihydro-3H-phenothiazine : undecachloro-1,2- dihydro-3H- phenothiazine. Cornel Bodea and Ioan Silberg 425

— Eschscholtzxanthone a new carotenoid with retro-structure from the *Taxus baccata* fruit. C. Bodea, Elena Nicoară and Tamara Salontai. . . 517

— Partialsynthesen von Dehydrocarotinen. II. Dehydrocarotine aus Zeaxanthin und Physalien. Cornel Bodea, Virgil Tămaş und Gavril Neamţu 839

SYNTHÈSES ORGANIQUES

— The preparation of *p*-iodoacetoacetanilide. Ilie Bădilescu 887

SUBSTANCES À ACTION ANTITUBERCULEUSE

— Combinaisons complexes de l'hydrazide de l'acide isonicotinique. XII. Les fumarates isonicotinhydrazido-métalliques. Ioan Grecu et Maria Neamţu 879

RADIOCHIMIE

— Une nouvelle méthode pour l'obtention du ^{35}S élémentaire. C. Chiotan, I. Zamfir et M. Szabó. 191

page

- Marquage au ^{35}S par échange isotopique des substances organiques à action antituberculeuse. C. CHIOTAN, I. ZAMFIR et L. I. CIPLEA 195
- La radiolyse de l'acétylène en solution. I. L'action des radiations γ sur la solution aqueuse d'acétylène ; l'influence de la dose d'irradiation et du pH. MARIA FITI 451
- Obtention du ^{59}Fe sans porteur. I. GĂLĂŢEANU, G. FODOR, C. CHIOTAN et M. CRISTU 601

page

AGROCHIMIE

- Le caractère chimique héréditaire des formes biologiques et sa variabilité. Cas de l'espèce « Zea mays ». MIRCEA IONESCU et SILVIA IONUŢ-CARAGIANI 331
- Modifications des caractères chimiques des plantes agricoles par hybridation. Cas du maïs. MIRCEA IONESCU, TEOFIL CRĂCIUN et ANGELA CIOFU . 389

FOREWORD 3

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

PRINTED IN RUMANIA

29

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

228 - 9QT Re
1965 JUL 29

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, Partea I, **Fitochimie**, vol. I (Traité de biochimie végétale, Ière partie, Fitochimie, Ier vol.), 1964, 747 p. +4 annexes + 2 planches couleurs, 41 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), 1964, 578 p., 35 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 1960, 339 p., 16 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacții chimice induse de radiațiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂȘCUȚIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanțelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

C. D. NENIȚESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 1960, 96 p., 19,20 lei.

C. A. RĂDULESCU, **Proprietățile țițeiurilor romînești** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 1961, 357 p. + 9 pl., 19,20 lei.

J. REICHEL, **Tehnologia coloranților antrachinonici** (Technologie des colorants antraquinoniques), 1961, 440 p. + 3 pl., 21,50 lei.

Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy, 24.—27. September 1961), 1963, 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

I. P. Informația c. 5009

43 426

Lei 12.—

F 1103

R REFERÁLVA

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 10
N° 2
Février 1965

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

Rev. Roumaine Chim. 10, 121 – 208 (1965), Bucarest

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

COMITÉ DE RÉDACTION

***Rédacteur en chef* :**

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

Collège de rédaction :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine; EM. BRATU, M. IONESCU et CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine, et Pr G. OSTROGOVICH.

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an.
Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134–135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.
Le prix d'un abonnement est de 120 lei.
Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction : 23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 10, N° 2 Février 1965

Page

I. G. MURGULESCU et ŞT. ZUCA, Viscosité des sels individuels à l'état fondu. Note III 123–128

I. G. MURGULESCU et ŞT. ZUCA, Viscosité des mélanges binaires des sels fondus. Les systèmes : KCl + NaCl, KCl + KBr, $PbBr_2$ + KBr . . . . 129–139 ✓

ECATERINA CIORĂNESCU, AURORA BUCUR, M. BANCIU and C. D. NENITZESCU, Carbonium ion reactions. I. Ring expansions during solvolysis of the 9,10-Bis (hydroxymethyl)-9,10-dihydroanthracene ditosylate . . . 141–148

ECATERINA CIORĂNESCU, AURORA BUCUR, M. ELIAN and C. D. NENITZESCU, Carbonium ion reactions. II. Reversible rearrangements of some derivatives of 1 : 2,5 : 6-dibenzocyclohepta-1,3,5-trienyl-7-methanol and 1 : 2, 5 :6-dibenzocycloöcta-1,3,5-triene-7-ol 149–159

ECATERINA CIORĂNESCU, AURORA BUCUR, M. ELIAN, M. BANCIU, M. VOICU and C. D. NENITZESCU, Carbonium ion reactions. III. Recombinations in ion pairs during some rearrangements in the dibenzocycloheptatrienyl-methyl and dibenzocycloöctatrienyl systems 161–174

ECATERINA CIORĂNESCU, ANGELA MIHAI, G. MIHAI, M. ELIAN and C. D. NENITZESCU, Carbonium ion reactions. IV. Reversible rearrangements in the dibenzobicyclo[2.2.2]octadiene and dibenzobicyclo[3.2.1] octadiene systems 175–183

VIORICA IOAN, MARGARETA POPOVICI, ELENA MOŞANU, M. ELIAN and C. D. NENITZESCU, Syntheses of tricyclic ketones containing a cyclopropane ring 185–192

AL. DUCA et T. BUDIU, Les cobalti-molybdates. Etude polarographique et chromatographique . . . . . 193–207 ✓

Rev. Roumaine Chim. 10, 121–208 (1965), Bucarest

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 123–128 (1965)

VISCOSITÉ DE SELS INDIVIDUELS À L'ÉTAT FONDU

NOTE III

I. G. MURGULESCU et ŞT. ZUCA

Centre de Recherches Chimie-Physique
23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest

Reçu le 27 août 1964

Dans cette note, on présente les résultats obtenus pour la viscosité des iodures des métaux alcalins. Au moyen de l'équation d'Arrhenius, on calcule les énergies d'activation du processus d'écoulement visqueux, ainsi que les constantes préexponentielles. Les valeurs ainsi obtenues pour ces dernières ont été comparées avec celles calculées au moyen de l'équation d'Eyring. La concordance entre les deux a permis de conclure à la valabilité, pour les iodures aussi, de l'hypothèse de la présence des paires d'ions dans les processus de l'écoulement visqueux.

On propose une nouvelle formule de calcul qui exprime la viscosité en fonction du rayon de la paire d'ions acceptablement vérifiée pour tous les halogénures alcalins.

Dans les notes antérieures [1,2] nous avons publié les résultats concernant la viscosité des bromures, respectivement des chlorures, des métaux alcalins. En continuant cette étude, nous donnons ici les résultats obtenus pour les iodures des métaux alcalins.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSIONS

Les méthodes expérimentales et celles de calcul ont été décrites dans un travail antérieur [1]. Les iodures alcalins se décomposent par la fusion en présence de l'oxygène de l'atmosphère ; pour éviter ce phénomène, nous avons fait passer un courant d'azote à travers l'installation, durant les déterminations. Malgré cette précaution, nous n'avons pu obtenir des résultats reproductibles pour le LiI. Dans la méthode utilisée (au pendule de torsion), il n'est pas possible, même en faisant passer un courant de gaz inerte, d'empêcher totalement la pénétration de l'oxygène de l'atmosphère. Dans ces conditions, il est probable que l'iodure de lithium, d'ailleurs le plus instable des iodures des métaux alcalins, se décompose partiellement et ne permet donc pas d'obtenir des résultats reproductibles.

---

[1] I. G. Murgulescu, Şt. Zuca, *Z. phys. Chem.*, **218**, 379 (1961).

[2] I. G. Murgulescu, Şt. Zuca, *Z. phys. Chem.*, **222**, 300 (1963).

Les résultats expérimentaux fournis par les autres iodures alcalins sont enregistrés dans le tableau 1, où les densités d ont été calculées suivant Yaffe et Artsdalen [3], et le décrément logarithmique δ de l'amplitude a été directement déduit des données expérimentales.

Tableau 1

NaI				KI			
T°C	d	δ	$\eta . 10^{-2}$ poise	T°C	d	δ	$\eta . 10^{-2}$ poise
673,2	2,7294	0,06098	1,470	701,9	2,4277	0,06105	1,560
680,6	2,7223	0,06050	1,438	719,8	2,4106	0,05892	1,471
693,5	2,7101	0,05869	1,355	731,8	2,3991	0,05759	1,425
702,5	2,7016	0,05798	1,341	746,5	2,3851	0,05625	1,380
716,9	2,6879	0,05618	1,275	761,2	2,3710	0,05450	1,310
724,8	2,6804	0,05589	1,260	779,0	2,3540	0,05273	1,255
741,5	2,6645	0,05395	1,196	801,4	2,3326	0,05167	1,212
768,2	2,6392	0,05125	1,110	818,8	2,3160	0,05004	1,161
782,1	2,6260	0,05069	1,083	832,5	2,3029	0,04860	1,115
802,0	2,6071	0,04862	1,021	844,0	2,2919	0,04807	1,100
813,4	2,5963	0 04775	0,995	858,1	2,2784	0,04693	1,052
819,0	2,5910	0,04710	0,970	873,1	2,2641	0,04615	1,025
834,6	2,5762	0,904603	0,945	892,0	2,2460	0,04525	0,990

RbI				CsI			
T°C	$d g/\mathrm{cm}^3$	δ	$\eta . 10^{-2}$ poise	T°C	$d g/\mathrm{cm}^3$	δ	$\eta . 10^{-2}$ poise
649	2,8959	0,06210	1,430	637,0	3,1641	0,07620	1,870
670,3	2,8712	0,06078	1,332	650,4	3,1482	0,07258	1,721
679,7	2,8605	0,05995	1,308	673,9	3,1204	0,06969	1,614
696,1	2,8416	0,05808	1,242	682,1	3,1107	0,06840	1,575
708,1	2,8280	0,05663	1,200	694,6	3,0938	0,06658	1,513
719,0	2,8155	0,05450	1,170	771,0	3,0647	0,06316	1,398
734,8	2,7975	0,05304	1,121	739,8	3,0424	0,06110	1,325
741,0	2,7904	0,05251	1,100	750,4	3,0299	0,06008	1,290
758,3	2,7706	0,05169	1,063	769,8	3,0069	0,05790	1,220
770,0	2,7572	0,05028	1,030	783,2	2,9911	0,05582	1,155
798,1	2,7251	0,04760	0,962	801,0	2,9700	0,05498	1,128
811,6	2,7096	0,04703	0,940	819,2	2,9485	0,05350	1,087
817,4	2,7030	0,04658	0,925	831,6	2,9338	0,05248	1,050
826,0	2,6932	0,04602	0,910	853,7	2,9076	0,05102	1,011
844,7	2,6718	0,04493	0,870				
853,2	2,6621	0,04398	0,849				

La comparaison des valeurs obtenues pour les NaI et KI dans le présent travail avec celles publiées par Karpatchev et Stromberg [4], montre qu'il y a de grandes différences entre les deux suites de valeurs (fig. 1). Ces différences pourraient être dues à ce que ces auteurs n'ont pas travaillé dans une atmosphère de gaz inerte afin d'éviter la décomposition partielle des sels.

---

[3] I. S. Yaffe, E. R. van Artsdalen, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1125 (1956).

[4] I. Karpatchev, A. Stromberg, *Zhur. fiz. Khim.*, **11**, 852 (1938).

La variation de la viscosité avec la température est très bien exprimée, dans ce cas aussi, par la relation bien connue :

$$\eta = Ae^{E_{\mathrm{visc}}/RT} \tag{1}$$

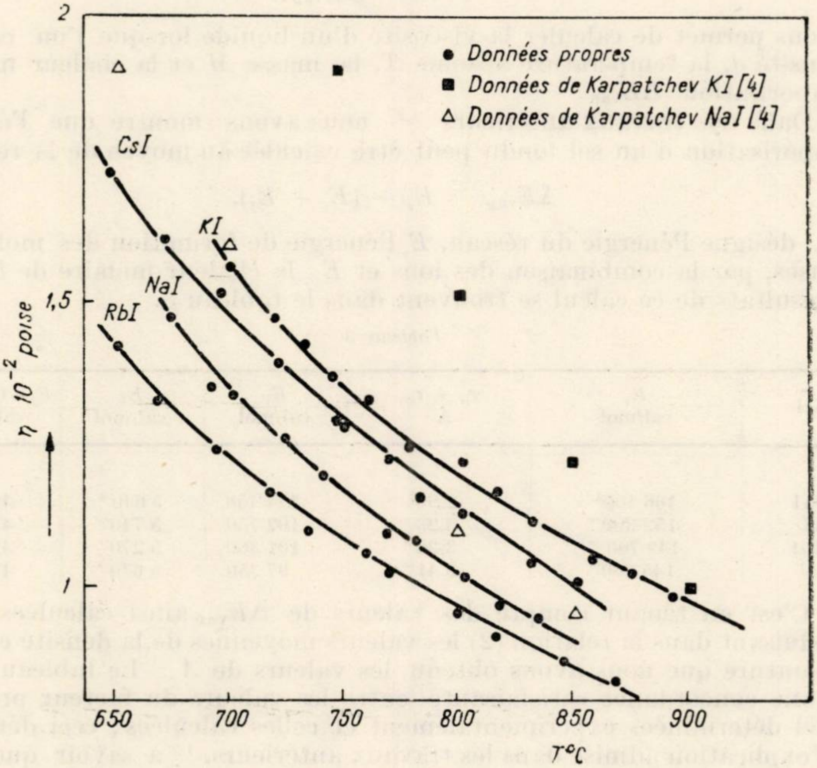


Fig. 1

Le tableau 2 comprend les valeurs du facteur précédant l'exponentielle A_{exp}, les énergies d'activation du processus d'écoulement visqueux

Tableau 2

Sel	E_{visc}	$A_{\mathrm{exp}} \cdot 10^4$	$A_c \cdot 10^4$	Intervalle de température deg
NaI	5710	7,05	6,47	675–840
KI	5520	9,05	6,54	702–892
RbI	5150	8,59	6,87	649–868
CsI	5510	8,89	7,05	637–855

E_{visc} calculées au moyen de la relation (1), et les intervalles de température dans lesquels ces grandeurs ont été mesurées (dernière colonne).

Les valeurs A_c dans la troisième colonne de ce tableau représentent les valeurs calculées à l'aide de la formule d'Eyring [5] :

$$\eta = 1{,}09 \cdot 10^{-3} \frac{d^{2/3}\, T^{3/2}}{M^{1/6}\, \Delta E_{\text{vap}}} \, e^{E_{\text{visc}}/RT}, \tag{2}$$

qui nous permet de calculer la viscosité d'un liquide lorsque l'on connaît la densité d, la température absolue T, la masse M et la chaleur molaire de vaporisation ΔE_{vap}.

Dans nos travaux antérieurs [1,2] nous avons montré que l'énergie de vaporisation d'un sel fondu peut être calculée au moyen de la relation

$$\Delta E_{\text{vap}} = E_r - (E_i + E_f), \tag{3}$$

où E_r désigne l'énergie du réseau, E_i l'énergie de formation des molécules gazeuses, par la combinaison des ions et E_f la chaleur molaire de fusion. Les résultats de ce calcul se trouvent dans le tableau 3.

Tableau 3

Sel	E_r cal/mol	$r_a + r_c$ Å	E_i cal/mol	E_f cal/mol	$E_r-(E_i+E_f)$ cal/mol
NaI	166 100[6]	2,90[7]	114 450	5 640 [8]	46 010
KI	152 300"	3,23"	102 750	5 740"	43 810
RbI	149 700 "	3,26"	101 800	5 270"	42 630
CsI	145 200"	3,41"	97 350	5 640"	42 210

C'est en tenant compte des valeurs de ΔE_{vap} ainsi calculées et en introduisant dans la relation (2) les valeurs moyennes de la densité et de la température que nous avons obtenu les valeurs de A_c. Le tableau 2 fait voir une concordance satisfaisante entre les valeurs du facteur préexponentiel déterminées expérimentalement et celles calculées ; ceci démontre que l'explication admise dans les travaux antérieurs, [1,2] à savoir que dans l'écoulement visqueux participent des paires d'ions, est aussi valable dans le cas des iodures.

Nous considérons que la présence de la paire d'ions dans le processus de l'écoulement visqueux peut être mieux mise en évidence, si la viscosité est exprimée en fonction de grandeurs caractérisant l'unité même d'écoulement (par exemple le rayon). A cette fin, considérons la formule d'Eyring[5] qui exprime la viscosité en fonction du volume libre :

$$\eta = \frac{N}{V} (2\pi m\, kT)^{1/2} \cdot v_f^{1/3} \cdot e^{E_{\text{visc}}/RT} \cdot \tag{4}$$

---

[5] S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, ,,The theory of rate processes", McGraw-Hill, London, 1941 pag. 485.

[6] A. Eucken, ,,Lehrbuch der Chemischen Physik", Band II, 2, Leipzig, 1949, pag. 554.

[7] Landolt-Börnstein, ,,Zahlenwerte u. Funktionen'', Molekeln I. (1951).

[8] A. S. Dworkin, M. A. Bredig, *J. Phys. Chem.*, **64**, 269 (1960).

Exprimons le volume libre en fonction du volume v et du rayon r de la particule élémentaire participant au processus élémentaire. Pour le « cubic packing », on obtient [5] :

$$v_f = 8(v^{1/3} - 2\ r)^3. \tag{5}$$

En ce cas, la relation (4) devient

$$\eta = \frac{2N}{V} (2\pi mkT)^{1/2} (v^{1/3} - 2r) \mathrm{e}^{E_{\mathrm{visc}}/RT}. \tag{6}$$

Nous savons que $m = \frac{M}{V}, v = \frac{V}{N}$ et $V = \frac{M}{d}$; si nous substituons aux constantes les valeurs numériques respectives, nous obtiendrons

$$\eta = 5{,}41.10^{-4} \frac{d^{2/3}\ T^{1/2}}{M^{1/6}} \left(1 - 1{,}689 \frac{d^{1/3}}{M^{1/3}} r\right) \mathrm{e}^{E_{\mathrm{visc}}/RT}, \tag{7}$$

où r est directement exprimé en Å. Dans le calcul de la constante préexponentielle A à l'aide de la relation (7), nous avons pris, comme rayon r de la paire d'ions, la valeur correspondant au rayon d'une sphère occupant un volume égal au volume réel occupé par les deux ions formant la paire ; c'est-à-dire :

Tableau 4

Sel	r Å	$A_{\mathrm{exp}} \cdot 10^4$	$A_{\mathrm{calc}} \cdot 10^4$
NaCl	1,89	2,61	6,76
KCl	2,02	5,15	7,85
RbCl	2,09	6,16	9,18
CsCl	2,21	5,71	8,01
NaBr	2,03	11,06	8,28
KBr	2,14	10,40	8,25
RbBr	2,20	12,70	10,19
CsBr	2,28	9,09	8,87
NaI	2,24	7,05	5,01
KI	2,32	9,05	7,39
RbI	2,41	8,59	9,09
CsI	2,46	8,89	8,30

$$V = \frac{4\pi}{3}(r_a^3 + r_c^3) = \frac{4\pi}{3} r^3 \tag{8}$$

et, par conséquent :

$$r = \sqrt[3]{r_a^3 + r_c^3}\,. \tag{9}$$

Les résultats des calculs sont donnés par le tableau 4, où les valeurs calculées A_c sont comparées à celles fournies par l'expérience. Dans le cas des chlorures et bromures, nous avons pris les valeurs publiées dans nos travaux antérieurs [1,2].

Les résultats obtenus pour les LiBr et LiCl ne sont pas satisfaisants. Aussi, ne les avons-nous pas inscrits au tableau 4. Il est possible que l'ion de Li^+ — petit, mais ayant une grande charge électrique — polarise fortement les ions de Cl^- et Br^- plus volumineux, avec lesquels il se trouve en contact direct et, dans ce cas, l'équation (9) n'est plus valable.

Le tableau 4 montre que, dans ce cas aussi, la concordance entre les deux suites de valeurs est satisfaisante, ce qui fait mieux ressortir la participation des paires d'ions à l'écoulement visqueux des liquides ioniques.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 129–139 (1965)

VISCOSITÉ DES MÉLANGES BINAIRES DE SELS FONDUS LES SYSTÈMES: $KCl+NaCl$, $KCl+KBr$, $PbBr_2+KBr$

I. G. MURGULESCU et ŞT. ZUCA

Centre de Recherches Chimie-Physique
23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest

Reçu le 27 août 1964

On étudie la viscosité des mélanges binaires de sels fondus $KCl + NaCl$, $KBr + KCl$ et $PbBr_2 + KBr$ et l'on constate que, dans tous les cas, les isothermes de viscosité présentent des écarts négatifs de l'additivité. Dans les deux premiers cas, ces écarts sont exprimés par la relation (9), les différences entre les valeurs des écarts relatifs étant dues aux différences entre les rayons des ions présents dans le système. Dans le dernier cas, les isothermes du volume moléculaire aussi bien que celles de viscosité offrent une allure caractéristique due à la présence, dans les sels fondus, de l'ion complexe signalé sur le diagramme de fusion du système.

L'étude de la viscosité des mélanges de sels fondus offre un intérêt particulier, parce que leur viscosité dépend directement des modifications survenues dans l'arrangement des ions et reflète les changements ayant lieu dans la structure de la substance fondue par suite du mélange. L'étude de la viscosité des mélanges de sels fondus se heurte cependant, actuellement, à de grands obstacles à cause surtout de l'absence d'un traitement théorique correspondant des isothermes de viscosité des mélanges idéals.

Dans le cas des systèmes binaires de sels fondus, c'est la variation de la viscosité avec la composition du mélange qui offre un intérêt direct. C'est l'examen de cette corrélation dans les systèmes $KCl + NaCl$, $KCl + KBr$ et $PbBr_2 + KBr$ qui forme l'objet de ce travail.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSIONS

La méthode expérimentale utilisée pour les déterminations de viscosité, fondée sur le principe du pendule de torsion a été décrite dans notre travail antérieur[1]. Les densités ont été déterminées par la méthode hydrostatique qui a été adaptée de façon à éviter les erreurs, dues à la

---

[1] I. G. MURGULESCU et ST. ZUCA, *Z. phys. Chem.*, **218**, 379 (1961).

Tableau 1

Système KCl + NaCl

t°C / Mols % KCl	720	740	760	780	800	820	840	860	880	900	E_{visc} cal/mol
	$\eta.10^{-2}$ poise										
100	—	—	—	1,185	1,100	1,030	0,980	0,925	0,885	0,845	6520
79,25	—	1,365	1,272	1,180	1,108	1,035	0,976	0,920	0,870	0,827	7420
59,00	1,532	1,440	1,340	1,247	1,160	1,075	1,022	0,960	0,905	0,855	7670
48,77	1,620	1,511	1,382	1,278	1,185	1,110	1,042	0,980	0,925	0,875	7960
34,85	1,710	1,593	1,465	1,355	1,258	1,165	1,087	1,020	0,947	0,895	8310
27,10	1,820	1,688	1,535	1,435	1,320	1,222	1,142	1,065	0,995	0,925	8410
15,23	—	—	1,600	1,478	1,370	1,265	1,183	1,105	1,035	0,975	8600
0	—	—	—	—	—	1,338	1,250	1,150	1,075	1,000	8690

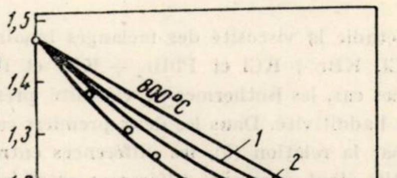


Fig. 1

condensation des vapeurs de sels sur le fil de suspension, et à assurer une atmosphère de gaz inerte (azote) durant les mesures.

On n'a utilisé pour les déterminations que des substances p.a. Les mélanges ont été préparés en pesant les substances composantes pures préalablement fondues et conservées dans un dessiccateur avec du H_2SO_4 conc. Aussi bien lors de la fusion que durant les déterminations par le four, on faisait passer un courant ininterrompu de gaz inerte (azote).

Le système KCl + NaCl. Le diagramme de fusion du mélange de KCl et NaCl indique la formation d'une solution solide. [2] Les résultats expérimentaux concernant la viscosité du système sont reproduits au tableau 1. Pour leur calcul, on a utilisé les densités fournies par Yaffe et Artsdalen. [3]

L'allure des isothermes de viscosité de ce système est donnée dans la figure 1, pour les températures de 800 et 900°C. Outre les données expérimentales, on y trouve aussi représentés les résultats obtenus en utilisant des formules de calcul qui expriment la viscosité du mélange en fonction des viscosités des composants purs (η_1 et η_2). La courbe 1 représente les résultats obtenus au moyen de la formule d'Eyring [4]

$$\log \eta = x_1 \log \eta_1 + x_2 \log \eta_2 \qquad (1)$$

où x_1 et x_2 désignent les fractions molaires des deux composants. Les données expérimentales ne confirment pas les résultats fournis par cette relation.

La courbe 2 représente les résultats fournis par l'emploi de la formule de Macleod [5] qui rapporte la viscosité du mélange à celle des composants individuels, par l'intermédiaire de « l'espace libre » du liquide. Elle revêt la forme :

$$\eta = x_1 \eta_1 \frac{n_1}{n} + x_2 \eta_2 \frac{n_2}{n}, \qquad (2)$$

où n_1 et n_2 désignent les espaces libres des deux composants purs et n l'espace libre du mélange. L'équation de Macleod ne réussit pas, elle non plus, à confirmer les données expérimentales. On constate, pourtant, que celles-ci peuvent être très bien exprimées par la formule d'interpolation suivante :

$$\eta = x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2 - a x_1 x_2. \qquad (3)$$

La constante a prend la valeur de 0,47 à 800° et celle de 0,26 à 900°. Il résulte, de la comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs ainsi calculées (tableau 2), que l'équation (3) vérifie avec une bonne précision (0,8%) les résultats expérimentaux.

Si nous considérons que, dans un mélange idéal, la viscosité est calculée selon la règle des mélanges

$$\eta_c = x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2 \qquad (4)$$

---

[2] E. K. Akopov et A. G. Bergman, *Zhur. obshchei. Khim.*, **24**, 1524 (1954).

[3] I. S. Yaffe et E. R. van Artsdalen, *J. Phys. Chem.*, **59**, 118 (1955).

[4] S. Glasstone, K. J. Laidler et H. Eyring, ,,The theory of rate processes'', McGraw-Hill, 1941.

[5] D. B. Macleod, *Trans. Faraday Soc.*, **20**, 348 (1924).

Tableau 2

Mols % KCl	800°C $a = 0{,}47$			900°C $a = 0{,}26$		
	$\eta \cdot 10^{-2}$ poise		Dif. %	$\eta \cdot 10^{-2}$ poise		Dif. %
	exp.	calc.		exp.	calc.	
100	1,110	—	0	0,847	—	0
79,2	1,108	1,113	+0,4	0,830	0,839	+1,0
59,0	1,145	1,152	+0,6	0,850	0,853	+0,3
48,8	1,190	1,188	−0,2	0,870	0,868	−0,2
34,8	1,255	1,251	−0,3	0,895	0,898	+0,2
27,1	1,300	1,294	−0,5	0,925	0,919	−0,6
15,2	1,375	1,371	−0,3	0,960	0,956	−0,4
0	1,490	—	0	1,015	—	0

et si nous comparons les résultats expérimentaux avec les résultats fournis par cette formule, on constate que les mélanges de KCl et NaCl présentent, par rapport au système idéal, des écarts négatifs modérés qui varient avec la composition et la température du mélange. Ainsi qu'il résulte du tableau 3, ces écarts ne dépassent pas 10% de la viscosité du système.

Tableau 3

Mols % KCl	800°	900°
	$100\,\dfrac{\eta-\eta c}{\eta}$	$100\,\dfrac{\eta-\eta c}{\eta}$
100	0	0
79,2	− 7,92	−6,02
59,0	−10,63	−7,79
48,8	−10,05	−7,03
34,8	− 8,00	−7,00
27,1	− 6,71	−4,08
15,2	− 4,50	−3,06
0	0	0

La variation avec la température, de la viscosité de ce mélange peut être exprimée par l'équation exponentielle suivante

$$\eta = A e^{E_{\text{visc}}/RT}, \tag{5}$$

qui nous a permis de calculer les énergies d'activation E_{visc} du mélange que l'on trouve dans la dernière colonne du tableau 1. Les valeurs de l'énergie d'activation varient avec la composition du mélange et peuvent être représentées par la formule suivante :

$$E_{\text{visc}} = x_1 E^1_{\text{visc}} + x_2 E^2_{\text{visc}} - E^{12}_{\text{visc}}, \tag{6}$$

où E^1_{visc} et E^2_{visc} désignent les énergies d'activation des composants purs et E^{12}_{visc} reflète, évidemment, les changements survenant dans les potentiels intermoléculaires dus au mélange.

Le système $KCl + KBr$. Puisque le système précédent nous a permis de suivre la manière dont la présence de deux cations différents du système (K^+ et Na^+) influence l'allure de l'isotherme de viscosité, nous nous sommes proposé d'étudier le système KCl + KBr pour nous rendre compte si la présence dans le système de deux anions différents (Cl^- et Br^-) influe, elle aussi, sur la viscosité du mélange. Le diagramme de fusion du mélange de KCl et KBr indique la formation d'une solution solide [6]. Au point de vue de plusieurs de ses propriétés, ce système se comporte comme un système idéal indiquant que les interactions entre les ions de Cl^- et Br^- (qui se ressemblent beaucoup) sont très faibles. Ainsi, les déterminations de Jellinek [7] indiquent que ni les coefficients d'activité, ni les activités ne présentent des écarts de la loi de Raoult.

Il résulte de la figure 2 que les isothermes de volumes moléculaires (calculées à l'aide des densités inscrites au tableau 5) n'indiquent pas, non plus, des écarts mesurables par rapport aux valeurs idéales calculées suivant la règle des mélanges.

Les résultats expérimentaux obtenus par ces expériences se trouvent au tableau 4.

Les densités des sels purs, ainsi que celles de leurs mélanges, déterminées en fonction de la température sont très exactement représentées par une équation linéaire de la forme $d = a - bt$, depuis des températures ne dépassant que de quelques degrés la température de fusion jusqu'à environ 200 degrés au-dessus de celle-ci. Les valeurs numériques des constantes a et b, qui ont été calculées par la méthode des moindres carrés, sont enregistrées dans le tableau 5.

Tableau 4

Système KCl + KBr

t°C / Mols % KCl	750	770	790	810	830	850	870	890	910	930	E_{visc} cal/mol
	$\eta.10^{-2}$ poise										
100	—	—	1,132	1,070	1,002	0,918	0,908	0,869	0,830	0,800	6520
80	1,192	1,120	1,065	1,022	0,960	0,912	0,865	0,832	0,803	0,760	6070
60	1,150	1,112	1,036	0,985	0,932	0,890	0,850	0,814	0,782	0,755	5760
50	1,135	1,069	1,010	0,965	0,915	0,872	0,832	0,797	0,773	0,747	5550
40	1,127	1,065	1,005	0,960	0,920	0,880	0,847	0,815	0,782	0,760	5400
20	1,120	1,055	1,002	0,957	0,928	0,895	0,850	0,820	0,795	0,780	5030
0	1,165	1,087	1,030	0,982	0,947	0,912	0,883	0,853	0,827	0,805	4870

Les isothermes de viscosité du mélange aux températures de 800 et 900°, calculées en vertu des résultats expérimentaux fournis par le tableau 4, indiquent, ainsi que le montre la figure 2, des écarts négatifs par rapport à l'additivité. Les valeurs relatives (en %) de ces écarts, que l'on trouve dans la première et la quatrième colonne du tableau 6, sont généralement inférieures à celles présentées par le système KCl + NaCl, et atteignent 7% de la viscosité du mélange. On peut démontrer que ceci n'est dû qu'à la différence entre les dimensions des ions présents dans les deux systèmes. Dans un travail antérieur, [8] nous avons montré qu'à

---

[6] G. Tammann, A. Ruppelt, *Z. anorg. Chem.*, **197**, 65 (1931).
[7] K. Jellinek, *Z. Elektrochem.*, **42**, 187 (1936).

Tableau 5

KCl + KBr

Mols % KCl	*a*	b.10³	Déviations standard g/cm³	Intervalle de température
100	1,9564	0,5583	0,0001	782–940
80	2,1489	0,6367	0,0002	770–929
60	2,3135	0,6937	0,0005	758–949
50	2,3896	0,7176	0,0001	758–944
40	2,4817	0,7615	0,0004	742–946
20	2,6187	0,8004	0,0002	750–946
0	2,7428	0,8333	0,0002	736–921

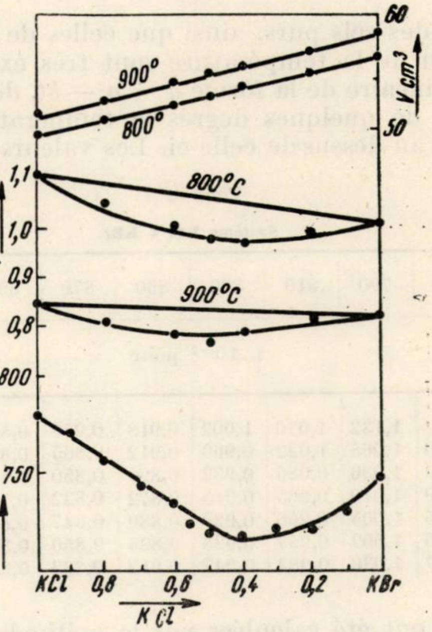


Fig. 2

---

[8] I. G. Murgulescu et St. Zuca, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 111 (1965).

température constante la viscosité des sels individuels peut être exprimée par des relations comme :

$$\begin{aligned} \eta_1 &= A_1 - B_1 r_1 \\ \eta_2 &= A_2 - B_2 r_2, \end{aligned} \tag{7}$$

où r_1 et r_2 sont les rayons des particules qui participent au processus d'écoulement visqueux et A_1, A_2, B_1, B_2 sont des constantes. Si la viscosité du mélange est exprimée par une relation similaire

$$\eta = A - Br, \tag{8}$$

où

$$A = x_1 A_1 + x_2 A_2\,; \quad B = x_1 B_1 + x_2 B_2\,; \quad r = x_1 r_1 + x_2 r_2,$$

l'écart de l'additivité peut être exprimé par la relation suivante :

$$\eta - (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2) = -(B_1 - B_2)(r_1 - r_2)\, x_1 x_2. \tag{9}$$

Puisque, dans le système KCl + KBr, les différences entre les rayons des ions de Cl^- et Br^- sont inférieures à celles entre les ions de Na^+ et K^+ dans le système KCl + NaCl, les écarts sont à leur tour moindres, selon la relation (9).

On a constaté que, pour ce système aussi, les résultats expérimentaux sont bien représentés par l'équation (3). Dans le tableau 6, on trouve, dans les colonnes 2 et 3, respectivement 5 et 6, aussi bien les écarts trouvés expérimentalement, que ceux calculés par la relation (3), où la constante *a* est égale à 0,26 pour 800° et à 0,15 pour 900°. On voit que les erreurs ne dépassent pas les limites des erreurs expérimentales.

Quant à la variation avec la température c'est toujours l'équation d'Arrhenius (5) qui est valable pour ce mélange. Les valeurs des énergies d'activation, qu'elle fournit, sont inscrites dans la dernière colonne du tableau 4 et peuvent aussi être exprimées par une équation similaire à l'équation (6), sauf que les valeurs du terme d'interaction E^{12}_{visc} sont cette fois-ci positives :

$$E_{\text{visc}} = x_1 E^1_{\text{visc}} + x_2 E^2_{\text{visc}} + E^{12}_{\text{visc}} \tag{10}$$

Tableau 6

Mols % KCl	800°			900°		
	$100\frac{\eta - \eta_c}{\eta}$	$(\eta - \eta_c)$ exp.	$(\eta - \eta_c)$ calc.	$100\frac{\eta - \eta_c}{\eta}$	$(\eta - \eta_c)$ exp.	$(\eta - \eta_c)$ calc.
100	0	0	0	0	0	0
80	−3,91	−0,045	−0,041	−2,76	−0,023	−0,025
60	−6,43	−0,065	−0,061	−4,77	−0,038	0,037
50	−7,00	−0,070	−0,064	−5,15	−0,041	−0,038
40	−6,62	−0,066	−0,062	−5,14	−0,041	−0,037
20	−4,30	−0,042	−0,041	−2,65	−0,022	−0,025
0	0	0	0	0	0	0

Tableau 7

Système $PbBr_2$ + KBr

t°C / Mols % $PbBr_2$	400	425	450	475	500	525	550	575	600	625	650	675	700	725	750
	$\eta . 10^{-2}$ poise														
100	—	5,690	5,020	4,370	3,835	3,430	3,105	2,842	2,610	2,442	2,290	2,170	2,065	1,975	1,895
90	5,135	4,590	4,045	3,620	3,265	2,935	2,650	2,420	2,230	2,068	1,930	1,795	1,660	1,538	1,440
80	4,585	4,038	3,713	3,350	2,985	2,690	2,460	2,245	2 040	1,865	1,730	1,615	1,510	1,410	1,320
75	4,910	4,135	3,675	3,245	2,920	2,650	2,410	2,218	2,030	1,855	1,720	1,590	1,470	1,355	1,265
70	4,680	4,170	3,705	3,290	2,975	2,710	2,465	2,240	2,050	1,900	1,765	1,610	1,537	1,385	1,300
67	4,860	4,340	3,870	3,440	3,060	2,770	2,630	2,370	2,175	2,015	1,870	1,720	1,595	1,465	1,360
60	4,870	4,280	3,810	3,420	3,050	2,740	2,490	2,260	2,050	1,880	1,740	1,600	1,540	1,375	1,270
52	4,595	4,070	3,615	3,230	2,885	2,605	2,370	2,170	2,005	1,840	1,700	1,560	1,455	1,350	1,303
42	—	3,965	3,580	3,220	2,875	2,600	2,340	2,150	1,950	1,795	1,655	1,530	1,420	1,330	1,260
30	—	—	—	—	—	—	2,330	2,145	1,930	1,790	1,640	1,510	1,365	1,250	1,170
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,625	1,495	1,350	1,220	1,150
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,290

Le système $PbBr_2 + KBr$. Le diagramme de fusion de ce système indique[9] la formation du composé $2PbBr_2.KBr$ qui fond congrûment, ainsi que la formation du composé $PbBr_2.2KBr$ qui se décompose dans la phase liquide. Les résultats expérimentaux sur la viscosité sont donnés dans le tableau 7. La variation de densité de ce système avec la température peut aussi être représentée par une équation linéaire dont les constantes sont consignées dans le tableau 8.

Tableau 8

$PbBr_2 + KBr$

Mols % KBr	*a*	b.10^3	Déviations standard g/cc	Intervalle de température
0	6,4304	1,7640	0,0002	383–742
10	6,0562	1,6538	0,0005	375–751
20	5,7645	1,5749	0,0006	372–746
25	5,6126	1,5530	0,0001	378–753
30	5,3619	1,4137	0,0003	390–746
33	5,3290	1,5086	0,0002	396–751
40	5,1906	1,6283	0,0006	380–769
48	4,8209	1,4202	0,0001	381–748
58	4,4686	1,3775	0,0007	421–762
70	3,9422	1,1151	0,0002	563–752
85	3,4811	1,1190	0,0005	652–910
100	2,7428	0,8333	0,0004	736–921

Les isothermes de viscosité du mélange sont représentées dans la figure 3, à côté du diagramme de fusion et des isothermes du volume moléculaire. On voit dans cette figure que les isothermes de viscosité du mélange présentent un maximum autour d'un rapport moléculaire des constituants égal à 2 : 1 (deux parties de $PbBr_2$ et une partie de KBr). Cet accroissement de la viscosité peut être expliqué par la présence des ions complexes dans le mélange fondu respectif, qui étant plus volumineux se déplacent plus difficilement au cours du processus de l'écoulement visqueux. La présence de la seconde combinaison n'est pas signalée par l'allure des isothermes de viscosité et il est bien probable que cette combinaison est dissociée en ses ions constituants. L'une des particularités importantes du système réside dans le fait que les écarts relatifs par rapport à l'additivité sont très grands. La tension de la vapeur du $PbBr_2$, qui devient très élevée aux températures au-dessus de 750°, empêche les déterminations expérimentales ; ce n'est donc que pour cette température que nous sommes à même de calculer les écarts de l'additivité. Dans le tableau 9, ces écarts sont donnés en fonction de la fraction molaire du $PbBr_2$. Il est facile de voir qu'ils peuvent acquérir des valeurs allant jusqu'à 40% de la viscosité du mélange et qu'ils sont 4–5 fois plus grands que ceux observés dans les systèmes précédents. Par ailleurs, on remarque qu'ils ne vérifient plus l'équation (3). Dans un autre travail,[9,10] il a été démontré qu'une équation de la même

---

[9] S. D. Gromakov, *Zhur. fiz. Khim.*, 24, 641 (1950).

[10] I. G. Murgulescu et St. Zuca, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, 4, 227 (1959).

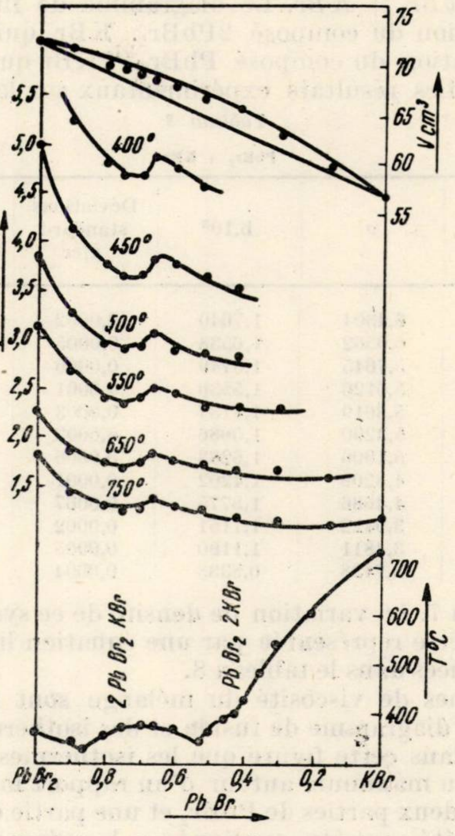


Fig. 3

Tableau 9

Mols % $PbBr_2$	750°C		
	η	η_c	$100 \dfrac{\eta - \eta_c}{\eta}$
100	1,850	1,850	0
90	1,440	1,813	−25,3
80	1,332	1,776	−30,9
75	1,290	1,757	−36,2
70	1,310	1,739	−32,7
67	1,370	1,727	−26,0
60	1,325	1,702	−23,0
52	1,300	1,672	−28,6
42	1,282	1,635	−27,7
30	1,220	1,590	−25,4
15	1,120	1,535	−16,2
0	1,190	1,130	0

forme que (3) n'est vérifiée que par les systèmes où les écarts de la règle des mélanges ne sont pas dus aux réactions chimiques, mais aux interactions ioniques seulement. D'ailleurs, les valeurs obtenues pour le volume moléculaire du système en fonction de sa fraction molaire nous ont conduit aux isothermes représentées par la figure 3 et qui, on le voit, présentent des écarts positifs des cas idéals. Il est bien connu que cette allure est la caractéristique des systèmes comprenant, dans la phase liquide, des ions complexes.

Les études récentes sur le comportement thermodynamique du mélange confirment, elles aussi, la présence des ions complexes. On remarque que les coefficients d'activité et l'activité thermodynamique, déterminés par des mesures des f.e.m. [11] et des tensions de vapeur [12] présentent des écarts considérables de la loi de Raoult, qui ont été attribués à la présence dans le mélange fondu de l'ion complexe $(Pb_2Br_5)^-$.

[11] M. F. Lantratov et T. M. Sevleakova, *Zhur. neorg. Khim.*, **5**, 1153 (1959).

[12] I. G. Murgulescu et L. Marta, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **6**, 317 (1961).

Revue Roumaine de Chimie, 10, 141–148 (1965)

CARBONIUM ION REACTIONS. I. RING EXPANSIONS DURING SOLVOLYSIS OF THE 9,10-BIS (HYDROXYMETHYL)-9,10-DIHYDROANTHRACENE DITOSYLATE

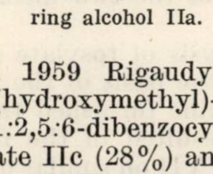
ECATERINA CIORĂNESCU, AURORA BUCUR, M. BANCIU and C. D. NENITZESCU

Institute of Organic Chemistry of the Academy of the R.P.R., Bucharest

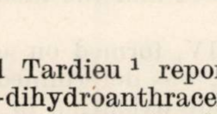
Received November 17, 1964

Acetolysis of 9,10-bis (hydroxymethyl) -9,10-dihydroanthracene ditosylate (Ic) in glacial acetic acid (followed by alkaline hydrolysis) gave 1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,3,5-trienyl-7-methanol (IIa) as a main product; in the presence of sodium acetate 1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,3,5-trien-7-ol (IV) was formed together with a small amount of 1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,5-diene-3,8-diol (XI). Formolysis of compound Ic with or without addition of sodium formate gave as a sole product, the formate of the seven-membered ring alcohol IIa.

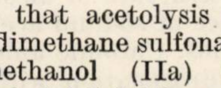
In 1959 Rigaudy and Tardieu[1] reported that acetolysis of the 9,10-bis(hydroxymethyl)-9,10-dihydroanthracene dimethane sulfonate (Ib) gave 1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,3,5-trienyl-7-methanol (IIa) (60%), its acetate IIc (28%) and a small amount (4%) of 1:2,5:6-dibenzocycloöctatetraene (III). Bergmann and Rabinovitz[2] obtained by formolysis of the *cis*-ditosylate Ic, followed by alkaline hydrolysis, the alcohol IIa in 40% yield. Both research groups worked, apparently, with acetic respectively formic acid without addition of acetate or formate.



Ia, $R = H$
Ib, $R = CH_3SO_2$
Ic, $R = p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2$



IIa, $R = H$
IIb, $R = p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2$
IIc, $R = CH_3CO$



III

Under the above conditions we obtained the same results. However the acetolysis of the ditosylate Ic in the presence of 2.5 moles sodium acetate, followed by basic hydrolysis, resulted in the formation of a secondary alcohol (65%) and a diol (8%), corresponding to structures IV and XI, both containing a central cycloöctane ring as will be shown below. Under these conditions no trace of the seven-membered ring alcohol IIa was isolated. The alcohol IV and the diol XI could be obtained only when the solvolysis was carried out in acetic acid buffered with sodium acetate. On the other hand formolysis with or without sodium formate gave, after alkaline hydrolysis, only the alcohol IIa.

---

[1] J. Rigaudy and P. Tardieu, *Compt. rend.*, **248**, 1538 (1959).

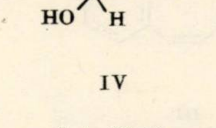
[2] E. Bergmann and M. Rabinovitz, *Bull. Res. Council Israel*, **8A**, 172 (1959); *Chem. Abstr.*, **55**, 3535 (1961).

Since we had no knowledge of a similar case, in which the buffering of a solution during a solvolysis should produce such marked modification of the accompanying rearrangement, the present investigation was initiated in order to determine the exact experimental conditions in which, starting from compound I, either a cycloheptane or a cycloöctane ring system is formed.

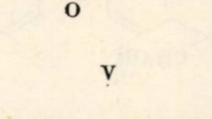
Both the *cis* and *trans* isomers of diol Ia, which served as starting materials in the present work, could be most conveniently obtained by lithium aluminium hydride reduction of the diethyl esters of the *cis*-respectively *trans*-9,10-dihydroanthracene-9,10-dicarboxylic acids[3] prepared according to the procedure of Mathieu. [4]

In the present paper we verified at first the prior assignment of the structure II, [1,2] to the alcohol obtained from the alkyl- and arylsulfonates Ib and Ic, by acetolysis in unbuffered solution and by formolysis. On this purpose the aldehyde corresponding to alcohol II, previously obtained in this laboratory, [5] was reduced and the identity of the two alcohols established.

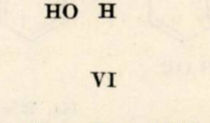
Structure of alcohol IV, formed on acetolysis of tosylate Ic in the presence of sodium acetate, was determined on the basis of the following reactions. Chromic anhydride oxidation in pyridine furnished the ketone V. Hydrogenation with palladium on carbon resulted in the formation of a saturated alcohol VI, which afforded a ketone VII on similar oxidation. By water elimination with boric acid from the alcohol VI, the 1:2,5:6-dibenzocycloöctatriene (VIII) was formed. On treatment with N-bromosuccinimide VIII gave the brominated derivative IX.



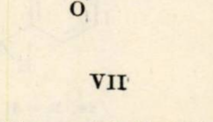
IV



V



VI



VII

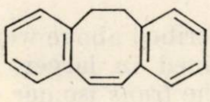
---

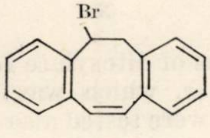
[3] A. H. Beckett and R. G. Lingard (*J. Chem. Soc.*, **1959**, 2409) reported that the *trans*-dimethyl ester could not be reduced by lithium aluminium hydride in ether solution; when tetrahydrofuran was used as a solvent, a polymeric product was formed. Rigaudy and Tardieu succeeded in reducing both stereoisomeric dimethyl esters, but no experimental details were given.

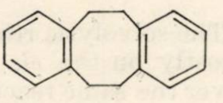
[4] J. Mathieu, *Ann. Chim.* (*France*), **20**, 215 (1945).

[5] M. Avram, I. G. Dinulescu, D. Dinu, G. Mateescu and C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron*, **19**, 309 (1963).

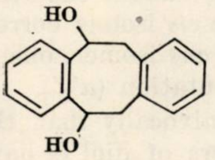
Compounds VI–IX were previously prepared in another way by Cope and Smith [6] and the given melting points are identical to those obtained by us. Further evidence for the cycloöctane structure of the median ring of alcohol IV was provided by catalytic hydrogenation of hydrocarbon VIII to the known 1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,5-diene (X).[7] For comparison the hydrocarbon X was also prepared by catalytic hydrogenation of an authentic sample of 1:2,5:6-dibenzocycloöctatetraene (III). Their identity was established by the mixed melting point and by the IR spectra.

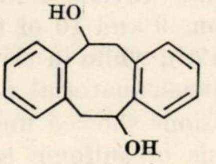

VIII

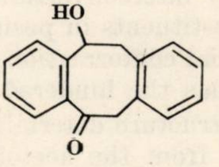

IX

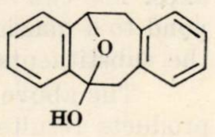

X

The diol obtained in small amounts together with alcohol IV, on acetolysis of ditosylate Ic was reduced by hydroiodic acid to hydrocarbon X, identical to that obtained from alcohol IV or from dibenzocycloöctatetraene III. Therefore the probable structure of that alcohol is either XI or XII.


XI


XII


XIII


XIV

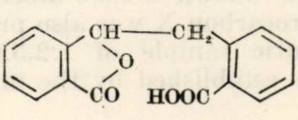
The diol having the structure XII was previously prepared by Cope and Fenton. [7] Its melting point differed considerably from that of our diol. Consequently the assigned structure XI seems probable. By the oxidation of this compound with chromic anhydride in pyridine only one of the two hydroxyl groups could be oxidized. However the obtained compound does not correspond to formula XIII since its IR spectrum showed no carbonyl band, but is rather consistent with a hemiketal structure. The oxidation of the diol XII was reported [7] to yield also a hemiketal, which although presenting the same melting point as our hemiketal, differed from it by some details in its IR spectrum. If our diol were a geometrical isomer of XII, the hemiketals obtained from the two compounds should be identical since by oxidation the steric isomerism is suppressed. Therefore our diol must differ structurally and not sterically from that obtained by Cope. Consequently, we consider the hemiketal as corresponding to structure XIV and the diol to structure XI.

---

[6] A. C. Cope and R. D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4596 (1955).

[7] A. C. Cope and S. Fenton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1668, 1673 (1951).

Further support for the assigned structures was also provided by the formation of the lactone XV of 1-hydroxy-1,2-diphenylethane-*o,o'*-dicarboxylic acid by oxidizing XI with chromic anhydride in acetic acid. The lactone XV was also obtained by Cope and Fenton [7] from the diol XII.



XV

The solvolytic reactions of ditosylate Ic described above were carried out mostly on the *cis* isomer, which was obtained in larger amounts. However the same reactions were tested also on the *trans* isomer of the ditosylate Ic. The reaction products were the same but the yields were poorer (25% crude product instead of 75% in the case of the *cis* isomer). Most of the reaction product of the solvolysis of *trans* Ic was an uncrystallized unidentified material. Similar differences in the reactivities of the *cis*- and *trans*-disubstituted 9,10-dihydroanthracenes have been already observed in other cases [8] and explained in terms of the preferred conformations of the isomers. The flexible shallow boat conformation of the central ring may be easily interconvertible by "reverse folding" about the 9,10-axes. The two substituents in positions 9 and 10 of the *cis* isomer correspond to a quasiaxial conformation (*a'a'*), while in the *trans* isomer, one of the substituents has the hindered quasiequatorial orientation (*a'e'*).

The above structure determinations showed unequivocally that the products resulted from the acetolysis of sulfonic esters of diol Ia have different structures depending on the acidity of the solution in which the reaction takes place. In a solution containing a strong acid, for example a sulfonic acid, a dibenzocycloheptatriene derivative is formed, while in a reaction medium buffered with sodium acetate only a derivative of dibenzocycloöctatriene is obtained. These differences are obvious only when the solvolysis occurs in acetic acid solution. In formic acid the sole dibenzocycloheptatriene derivative is formed, irrespective of the buffering of the solution.

These results raise the problem of the different consecutive reactions taking place during these conversions and of their mechanisms. [9]

EXPERIMENTAL

Melting points are uncorrected. Elementary analyses were performed by E. Şliam and V. Daniel. Infrared spectra were determined by M. Elian with a double-beam Jena UR-10 spectrophotometer.

[8] A. A. Beckett and B. A. Mulley, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 4159.

[9] s. next paper in this series, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 137 (1965).

9,10-Bis(hydroxymethyl)-9,10-dihydroanthracene (Ia, cis and trans)

To a stirred suspension of lithium aluminium hydride (3.7 g ; 78 mmoles) in dry ether (150 ml) a solution of diethyl ester of *trans*-9,10-dihydroanthracene-9,10-dicarboxylic acid (10 g ; 30 mmoles) in dry ether (150 ml) was added dropwise over a period of two hours. Stirring was continued for an additional period of four hours at room temperature. The cooled reaction mixture treated with ice-cold 10 % sulfuric acid gave a crystalline product. Separation of the aqueous layer and filtration of the ethereal one, yielded the main amount of *trans*-diol. The aqueous layer was ether extracted ; the combined ethereal layers were washed with water, dried and the solvent removed. The residue, together with the first crop already isolated afforded, after recrystallization from ethanol, 5 g of 9,10-bis(hydroxymethyl)-9,10-dihydroanthracene (Ia *trans*) m.p. 105—106° (lit. [1] 106—107°), yield 67 %.

On reducing the *cis*-diethyl-ester in the same way, *cis*-diol Ia in 96 % yield, m.p. 164—166° (lit. [2] 166—167°) is obtained.

Ditosylates Ic. Both ditosylates were prepared by the known method previously [2,3] applied to the *cis* isomer. The use of an excess (2.5 moles) of *p*-toluenesulfonyl chloride gave higher yields (90—95 %) than those reported.

cis-Ditosylate Ic m. p. 183—184° (lit. [3] 177° or[2] 185—187°).

trans-Ditosylate Ic yet unknown m.p. 190—192°.

$C_{30}H_{28}O_6S_2$ (548.6) *Calcd.* C, 65.65 ; H, 5.15 ; S, 11.69. *Found* C, 65.71 ; H, 5.26 ; S. 11.50.

1:2,5:6-Dibenzocyclohepta-1,3,5-trienyl-7-methanol (IIa)

Alcohol IIa could be prepared by the solvolysis of the 9,10-bis(hydroxymethyl)-9,10-dihydroanthracene ditosylate (Ic) in formic acid, following the indications of Bergmann and Rabinovitz [2] or in a similar way, in acetic acid. Better results were obtained by the solvolysis of ditosylate Ic in formic acid, in the presence of sodium formate as follows : 11 g (20 mmoles) *cis*-ditosylate, 3 g (44 mmoles) sodium formate and 220 ml formic acid were refluxed for 12 hours after which most of the formic acid was distilled under reduced pressure. The residue was treated with 100 ml water and the mixture alkalized with sodium carbonate ; the organic product was ether extracted, the ether distilled off and the residue refluxed for 1 hour with 50 ml 10 % ethanolic potassium hydroxide. After removal of the alcohol in vacuum the residue was treated with water, ether extracted and the ether solution washed with water, dried on $MgSO_4$, treated with charcoal, filtered and the solvent removed in vacuum. A white crystallized product was obtained which after recrystallization from cyclohexane yielded 3.8 g (85 %) alcohol IIa, m.p. 86—87° (lit. [1] 86—87°).

$C_{16}H_{14}O$ (222.3) *Calcd.* C, 86.44 ; H, 6.35. *Found* C, 86.26 ; H, 6.47.

IR spectrum (CS_2 and CCl_4 ; cm^{-1}) : 760 vs, 1036 vs, 1492 m, 2890 w, 2912 w, 2950 w, 3023 m, 3050 w, 3073 w and 3610 m (O—H).

UV Spectrum in 100 % H_2SO_4 : λ_{max} : 235, 240 and 305 mμ.

1:2,5:6-Dibenzocycloöcta-1,3,5-triene-7-ol (IV) and 1:2,5:6-Dibenzocycloöcta-1,5-diene-3,8-diol (XI)

A solution of 11 g (20 mmoles) *cis*-ditosylate Ic and 4.1 g (50 mmoles) anhydrous sodium acetate in 100 ml glacial acetic acid was refluxed for 24 hours. Most of the acetic acid from the faintly yellow reaction mixture was distilled off in vacuum ; to the residue 50—100 ml water were added and after neutralization with sodium carbonate the whole was ether extracted. After removal of the solvent (on the water bath) the oily residue was hydrolyzed by refluxing it for 70—80 minutes with 50 ml 10 % alcoholic KOH solution. The ethanol was removed under reduced pressure and the residue acidified with dil. hydrochloric acid and three times ether extracted. The combined extracts were washed with water, dried on anhydrous potassium carbonate, treated with charcoal and filtered. Evaporation of the solvent in vacuum led to a pale-yellow viscous oil (4.4 g). This was dissolved in the minimum amount of ether (20—25 ml), cyclohexane (25 ml) was carefully added until a crystalline precipitate began to separate and the mixture was allowed to stand for one hour. Filtration afforded 3.5 g of crude material which was dissolved in benzene (30—40 ml). On cooling, a less soluble product separated out (0.4 g; 8 % yield), m.p. 187—189°. After recrystallization from cyclohexane *1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,5-diene-3,8-diol* (*XI*) was obtained, m.p. 189—190°.

$C_{16}H_{16}O_2$ (240.3) *Calcd.* C, 79.99 ; H, 6.71. *Found* C, 79.85 ; H, 6.88.

IR Spectrum (KBr ; cm^{-1}) : 757 s, 1017 s, 1038 s, 1494 m, 2835 mw, 2893 m, 2939 m, 3015 m, 3067 m and 3300 vs (bonded O—H).

Concentration of the above mentioned benzene solutions, filtration and recrystallization from cyclohexane gave 2.9 g (65 %) of *1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,3,5-triene-7-ol* (*IV*), m.p. 120—121°.

$C_{16}H_{14}O$ (222.3) *Calcd.* C, 86.44 ; H, 6.35. *Found* C, 86.50 ; H, 6.35.

IR Spectrum (CS_2 and CCl_4 ; cm^{-1}) : 759 vs, 1034 ms, 1495 m, 2875 w, 2898 m, 2936 m, 3020 m, 3066 m, 3078 m and 3617 m (O—H).

Naphtylurethane of IV : m.p. 169—170° (from CCl_4).

$C_{27}H_{21}NO_2$ (391.5) *Calcd.* C, 82.86 ; H, 5.37 ; N, 3.56. *Found* C, 82.75 ; H, 5.55 ; N, 3.76.

Acetate of IV, was prepared from the alcohol and acetic anhydride in the presence of pyridine. The mixture was left for 24 hours at room temperature, m.p. 71—72° (from ethanol).

$C_{18}H_{16}O_2$ (264.3) *Calcd.* C, 81.78 ; H, 6.07. *Found* C, 81.30 ; H, 6.23.

IR Spectrum (CS_2 and CCl_4 ; cm^{-1}) : 757 s, 1239 vs (ester), 1497 m, 1740 vs (ester C=O), 2940 m, 3020 m and 3075 m.

The cyclohexane-ether mother liquor left over after evaporation of the solvents a viscous oil (0.8—0.9 g) which did not crystallize after two months and was not further investigated.

Solvolysis of the *trans*-ditosylate Ic, carried out in the same way, led to similar results except that the yield was smaller and more untreatable material was formed.

1:2,5:6-Dibenzocycloöcta-1,3,5-triene-7-one (V)

A solution of 1.1 g (5 mmoles) dibenzocycloöctatrienol IV in pyridine (25 ml) was added under cooling and stirring to a complex prepared from 1.5 chromic anhydride and 25 ml pyridine. The reaction mixture was further stirred for 4—5 hours and left overnight at room temperature. After cooling at 0° water was added (50 ml) and the mixture was extracted six times with 25 ml portions of ether. The combined ethereal solutions were washed with water, diluted hydrochloric acid, again with water and then dried. After ether removal and recrystallization from ethanol *1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,3,5-triene-7-one* (*V*) was obtained (0.8 g; 73 % yield), m.p. 114—116°.

$C_{16}H_{12}O$ (220.3) *Calcd.* C, 87.24 ; H, 5.49. *Found* C, 87.21 ; H, 5.49.

IR Spectrum (KBr ; cm^{-1}) : 752 vs, 1597 m, 1670 vs, 3015 w and 3060 w.

Oxime of V, prepared with hydroxylamine hydrochloride and pyridine in ethanol by refluxing for 4 hours ; m.p. 186—187° (from ethanol).

$C_{16}H_{13}NO$ (235.3) *Calcd.* C, 81.70 ; H, 5.52 ; N, 5.59. *Found* C, 81.57 ; H, 5.77 ; N, 6.01.

1:2,5:6-Dibenzocycloöcta-1,5-diene-3-ol (VI)

A solution of 1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,3,5-triene-7-ol (IV) (2 g ; 9 mmoles) in 100 ml ethanol was hydrogenated using a Pd/C-5% and Pd/$CaCO_3$-2% catalyst at atmospheric pressure ; 250 ml hydrogen were absorbed within 8 hours. After removal of the catalyst and evaporation of the solvent the alcohol VI was obtained, yield 1.5 g (75 %) m.p. 113—114° (from benzene) (lit.[6] 114—115°).

$C_{16}H_{16}O$ (224.3). *Calcd.* C, 85.71 ; H, 7.14. *Found* C, 85.16 ; H, 7.34.

IR Spectrum (CS_2 and CCl_4 ; cm^{-1}) : 758 vs, 1010 m, 1033 m, 1493 ms, 2846 w, 2898 ms, 2933 m, 2950 ms and 3620 (O—H).

1:2,5:6-Dibenzocycloöcta-1,5-diene-3-one (VII)

A solution of alcohol VI (0.4 g, 1.8 mmoles) in pyridine (10 ml) was added with cooling and stirring to a complex prepared from chromic anhydride (0.6 g) and pyridine (10 ml). The reaction mixture was worked up just as for ketone V. After recrystallization from ethanol ketone VII was obtained (0.32 g ; yield 80 %), m.p. 95° (lit.[6] 92—95°).

2,4-Dinitrophenylhydrazone, m.p. 198—200° (from ethanol).

$C_{22}H_{18}N_4O_4$ (402.39) *Calcd.* C, 65.66 ; H, 4.51 ; N, 13.92. *Found* C, 65.50 ; H, 4.75 ; N, 14.00.

1:2,5:6-Dibenzocycloöcta-1,3,5-triene (VIII) and 7-Bromo-1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,3,5-triene (IX)

Dehydration of alcohol VI with boric acid after the method described by Cope and Smith[6] led to hydrocarbon VIII, m.p. 52—53° (lit.[6] 53—54°). Treatment of VIII with N-bromosuccinimide in carbon tetrachloride gave 7-bromo-1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,3,5-triene (IX) m.p. 92° (lit.[6] 82—86°).

$C_{16}H_{13}Br$ (285.2) *Calcd.* C, 67.38 ; H, 4.59 ; Br, 28.02. *Found* C, 67.23 ; H, 4.76 ; Br, 28.10.

1:2,5:6-Dibenzocycloöcta-1,5-diene (X)

A. *From dibenzocycloöctatriene* (*VIII*). 0.1 g (0.5 mmoles) VIII were hydrogenated at room temperature and normal pressure in ethanol (20 ml) using Pd/C-5 % and Pd/$CaCO_3$-2 % as a catalyst. The theoretical amount of hydrogen corresponding to a double bond was absorbed in ten minutes. Filtration of the catalyst and evaporation of solvent led to hydrocarbon X in a pure state m.p. 109°, identical (mixed m.p. and IR spectrum) to the product obtained by the further described methods.

$C_{16}H_{16}$ (208.3) *Calcd.* C, 92.25 ; H, 7.75. *Found* C, 92.05 ; H, 7.74.

IR spectrum (KBr ; cm^{-1}) : 754 vs, 766 vs, 1486 ms, 2860 m, 2932 ms, 2945 ms, 3011 m and 3062 m.

B. *From dibenzocycloöctatetraene* (*III*). 0.1 g (0.5 mmoles) III[10] were hydrogenated in the same way as VIII giving dibenzocycloöctadiene (X) (0.1 g ; 100 %) m.p. 109—110°. Mixed melting points with substances obtained by methods A and C showed no depression.

C. *From 1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,5-diene-3,8-diol* (*XI*). A solution of XI (0.23 g ; 1 mmole) in 40 ml acetic acid and 4 ml hydroiodic acid (57 %) was refluxed for 2 hours and then worked up as described by Cope and Fenton [7] for the isomer diol XII. The reaction mixture yielded dibenzocycloöctadiene X (0.14 g ; 70 %) identical by its melting point and IR spectrum to the above products.

The hemiketal XIV of 1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,5-diene-3-ol-8-one.

A solution of 1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,5-diene-3,8-diol (XI) (0.47 g ; 2 mmoles) in 25 ml pyridine was oxidized with a complex of 1.5 g chromic anhydride and 25 ml pyridine. The mixture was worked up just like for ketone VII. Recrystallization from ethanol gave 0.3 g (64 %) of the hemiketal XIV of 1:2,5:6-dibenzocycloöctadiene-3-ol-8-one, m.p. 178—180° (m.p. of the hemiketal of 1:2,5:6-dibenzocycloöctadiene-3-ol-7-one[7] ; 179—180.5°).

$C_{16}H_{14}O_2$ (238.3) *Calcd.* C, 80.65 ; H, 5.92. *Found* C, 80.44 ; H, 5.97.

IR spectrum (KBr ; cm^{-1}) : 763 vs, 1025 vs, 1496 m, 2890 m, 2921 m, 3210 vs and 3505 m (OH) is corresponding to the assumed structure.

Oxidation with chromic acid of 1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,5-diene-3,8-diol (XI)

A solution of 0.15 g chromic anhydride in 6 ml glacial acetic acid was added dropwise with stirring, during 1 hour at room temperature to a solution of 0.22 g (1 mmole) diol XI in 10 ml acetic acid. The mixture was worked up by the method of Cope and Fenton [7] and 0.045 g (26 %) of lactone XV was obtained, m.p. 200—202° (lit.[7] 201.5—202.5°).

$C_{16}H_{12}O_4$ (268.26) *Calcd.* C, 71.63 ; H, 4.51. *Found* C, 70.95 ; H, 4.75.

---

[10] M. Avram, D. Dinu and C. D. Nenitzescu, *Chem. and Ind.*, **1959**, 257.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 149–159 (1965)

CARBONIUM ION REACTIONS. II.[1] REVERSIBLE REARRANGEMENTS OF SOME DERIVATIVES OF 1:2,5:6-DIBENZOCYCLOHEPTA-1,3,5-TRIENYL-7-METHANOL AND 1:2,5:6-DIBENZOCYCLOÖCTA-1,3,5-TRIENE-7-OL

ECATERINA CIORĂNESCU, AURORA BUCUR, M. ELIAN and C. D. NENITZESCU

Institute of Organic Chemistry of the Academy of the R.P.R., Bucharest

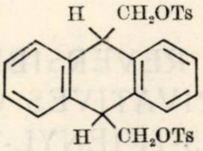
Received November 17, 1964

The solvolysis of the 1: 2,5: 6-dibenzocyclohepta-1,3,5-trienyl-7-methyl toluenesulfonate (IIb) in unbuffered acetic acid yielded (after alkaline hydrolysis) the unrearranged alcohol IIa, containing a cycloheptane ring, together with a small amount of 1:2,5:6-dibenzo-1,3,5,7-cycloöctatetraene ; in the presence of sodium acetate an almost quantitative rearrangement to 1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,3,5-triene-7-ol (IIIa) occurred. Reversely, if IIIa was treated with strong acids in acetic acid solution the seven-membered ring alcohol IIa was again obtained. The same compound resulted from IIIa on treatment with formic acid, with or without addition of sodium formate. The methanolysis of IIIa proceeded without rearrangement.

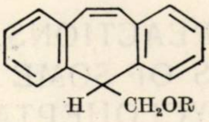
In a previous paper [1] it was shown, that acetolysis of the ditosylate of 9,10-bis(hydroxymethyl)-9,10-dihydroanthracene (I) led to different reaction products, depending on its being carried out either in the presence of toluenesulfonic acid (resulting from the reaction) or in the presence of added sodium acetate, which neutralized this acid. In the first case 1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,3,5-trienyl-7-methanol (IIa) was obtained as a main product (after alkaline hydrolysis), in the second case 1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,3,5-triene-7-ol (IIIa) was formed, together with a small amount of a diol which, likewise IIIa, contained a cycloöctane ring. On the other hand, the formolysis of ditosylate I (followed by alkaline hydrolysis) led only to IIa, in both the presence and absence of sodium formate.

---

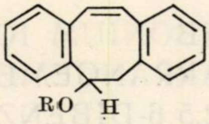
[1] Part I. *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 129 (1965) (see previous report).



I



IIa, R = H
IIb, R = p-$CH_3C_6H_4SO_2$
IIc, R = CH_3CO
IId, R = CH_3



IIIa, R = H
IIIb, R = CH_3CO

It seemed at first sight that relatively strong acids, such as p-toluenesulfonic acid or fomic acid are necessary to bring about the formation of a seven-membered ring derivative, of the type of alcohol IIa, whereas acetolysis in the absence of a strong acid favours the formation of eight-membered ring products. The fact that a rather small variation in the acidity of the reaction medium may cause such a pronounced modification of the reaction course is not explained by current theories and it seems that similar cases are not yet known. For these reasons, a closer investigation of the reaction mechanism was considered worthwhile.

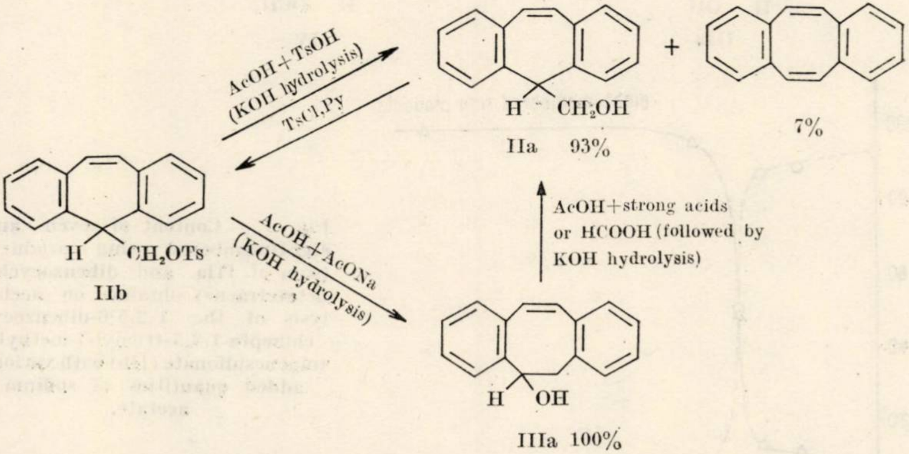
The rearrangement of a compound containing a cyclohexane ring and two tosylate groups, as is the case of I, to a compound with a cycloöctane ring III, proceeds doubtless by two consecutive ring enlargements. Starting from this hypothesis, attempts have been made to achieve the two reactions separately.

As already stated, I was converted on heating in acetic acid solution in the absence of sodium acetate into acetate IIc. In order to carry out the second reaction, tosylate IIb was prepared. The latter, on heating with acetic acid and sodium acetate, yielded as expected IIIb. (Actually the acetates IIc and IIIb have not been isolated, the crude solvolysis products containing these acetates being submitted to an alkaline hydrolysis. Consequently, the only isolated and analysed reaction products were IIa and IIIa).

The ease with which rearrangements of systems I → II and I → III took place raised the question of the reversibility of the rearrangement. Therefore investigations have been undertaken in order to determine whether IIIa could be rearranged into acetate IIc (isolated as IIa). As it was not possible to prepare a tosylate of alcohol IIIa (in accordance with the well known fact that the sulfonic esters of the secondary benzyl alcohols are unstable) attempts have been made to obtain a ring contraction by heating the alcohol IIIa with strong acids in acetic acid solution.

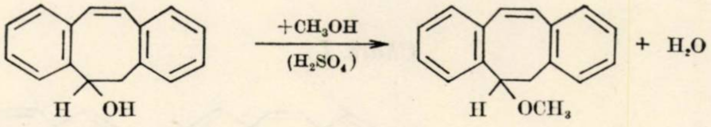
The experiments confirmed this hypothesis. The acids used were *p*-toluenesulfonic acid, sulfuric acid and boron trifluoride. The mutual conversions of systems II and III are shown in chart I.

Chart I



In view of a better understanding of these reactions a series of solvolyses of tosylate IIb in acetic acid solution containing various amounts of sodium acetate have been performed. The crude acetates resulting from these reactions have been subjected to alkaline hydrolysis and analysed by their IR spectra in order to determine their content in alcohols IIa, IIIa and in dibenzocycloöctatetraene (see experimental). In figure 1 the solid curve represents the sum of the mole % values of the two eight-membered ring products (IIIa and dibenzocycloöctatetraene), originating probably from a common ion. The dashed line corresponds to mole % of IIa. Figure 2 represents separately the substitution reaction products (IIa and IIIa) and the product of the elimination reaction (dibenzocycloöctatetraene).

The results illustrated in figures 1 and 2 show the special character, without analogy, of these reactions which permit to convert almost quantitatively the cycloheptane ring system II into the cycloöctane ring system III and reversely. These rearrangements occur only in concentrated acetic acid solution. In formic acid, as stated above, only the compound with cycloheptane skeleton is formed, both when the initial substance has cycloheptane and cycloöctane skeleton. At this stage of our work the question arose whether the effect of the strong acids, which apparently is necessary for a seven-membered ring compound to be formed, should also manifest itself in other solvents than acetic and formic acid. Consequently the alcohol IIIa was treated with methanol containing 10% sulfuric acid which resulted in formation of the corresponding ether IV *without rearrangement*:



IIIa IV

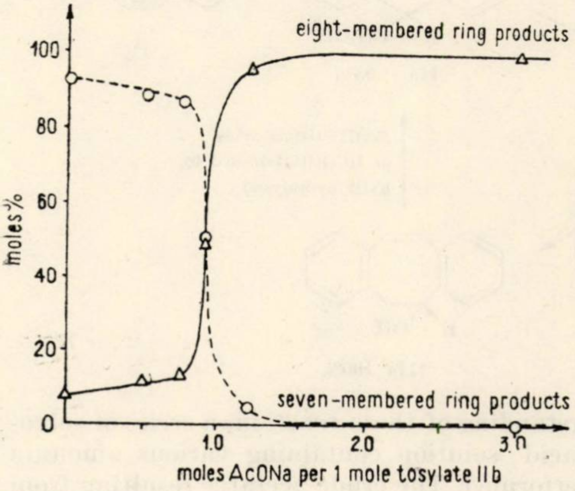


Fig. 1. — Content of seven- and eight-membered ring products (sum of IIIa and dibenzocycloöctatetraene) obtained on acetolysis of the 1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,3,5-trienyl-7-methyl toluenesulfonate (IIb) with various added quantities of sodium acetate.

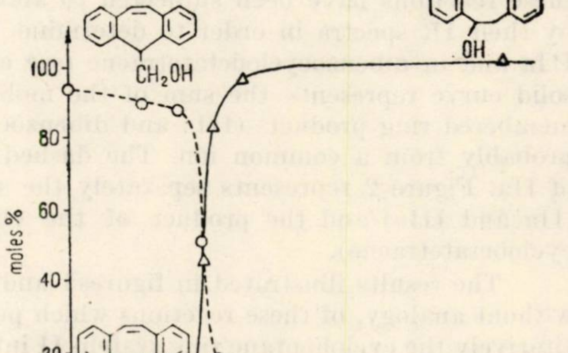
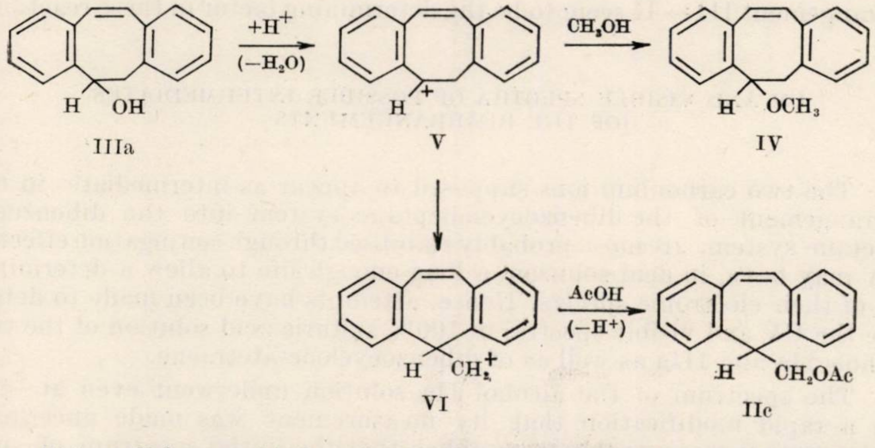


Fig. 2. — Composition of the reaction mixture obtained by the acetolysis of toluenesulfonate IIb with various added quantities of sodium acetate.

Treated in a similar manner, the primary alcohol IIa remained unchanged. Similarly, no conversion of tosylates IIb and I into ethers occurred on heating with methanolic sulfuric acid. For comparison the methyl ethers of alcohols IIa and IIIa have been prepared by classical methods.

Therefore we may conclude that the presence of a strong acid is necessary, but not sufficient, to produce the observed molecular rearrangements. The reaction products depend mainly on the nature of the solvent. A possible interpretation might be the following : under the influence of the strong acid (*p*-toluenesulfonic or sulfuric acid) alcohol IIIa gives rise to a carbonium ion V. This may either react competitively with the solvent or rearrange into a primary carbonium ion VI, [2] which on its turn may react with the solvent (chart II). It depends on the nature of the solvent which of these reactions actually takes place.

Chart II



It is well known [3,4] that the nucleophilicity of the following solvents :

formic acid < acetic acid < methanol

varies as indicated. Methanol, the most nucleophilic of these solvents, is apparently able of trapping ion V before its rearrangement to the isomeric carbonium ion VI. [5] In contrast, the formic acid which has a great ionization power but only a weak nucleophilicity, favours a long life of the carbonium ion intermediate V and makes possible the rearrangement before reaction with the solvent. The acetic acid shows an intermediate behaviour owing to its weak ionization power and relatively reduced nucleophilicity. Of course this scheme does not explain why in acetic acid buffered with sodium acetate, reaction products formally originating from the carbonium ion V, are almost exclusively produced, while in the same solvent, but in the presence of a strong acid, products originating from VI[6] are formed.

---

[2] The two cations are formulated here for simplicity reasons as classical or open ions. The possibilities of mesomerism of these ions, is discussed in note III (s. this journal, p. 157).

[3] S. Winstein, M. Brown, K. C. Schreiber, A. H. Schlesinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1140 (1952).

[4] R. Huisgen, E. Rauenbusch, G. Seidl and I. Wimmer, *Liebigs Ann. Chem.*, **671**, 41 (1964).

[5] Similarly the acid catalysed addition of acetic acid, formic acid and water to the *endo*-dihydrodicyclopentadiene, led to reaction products in which almost complete ring isomerization occurred. On the other hand addition of methanol gave a mixture containing also reaction products with *endo* unrearranged skeleton. S. J. Cristol, W. K. Seifert, D. W. Johnson and J. B. Jurale, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3918 (1962).

The above mentioned observations eliminate the possibility of a thermodynamic equilibrium between reaction products IIc and IIIb. Both the formation of these products, in conveniently buffered or acidified acetic acid and the formation of the unrearranged methyl ether from IIIa and methanol, clearly support a kinetic control of these reactions. A possibility still remains of an equilibrium between the intermediate carbonium ions V and VI. The nucleophilicity of the solvent and as will be later shown[6] the formation of intimate ion pairs during the acid catalysed rearrangement III → II seem to be the determining factor in these reactions.

UV AND VISIBLE SPECTRA OF POSSIBLE INTERMEDIATES OF THE REARRANGEMENTS

The two carbonium ions supposed to appear as intermediates in the rearrangement of the dibenzocycloheptane system into the dibenzocyclooctane system, are most probably stabilised through conjugation effects.[7] They may have, in acid solution, a long enough life to allow a determination of their electronic spectra. Hence, attempts have been made to determine the UV and visible spectra, in 100% sulfuric acid solution of the two alcohols IIa and IIIa as well as of dibenzocycloöctatetraene.

The spectrum of the alcohol IIa solution underwent even at +2° such a rapid modification that its measurement was made uncertain. All the same it was possible to establish that the initial spectrum of substance IIa is quite different from that of alcohol IIIa and of dibenzocycloöctatetraene. The initial spectra of these two last compounds were more stable and therefore measurable by rapidly working at +2°. They proved to be identical (fig. 3). The initial solutions of all these three substances were coloured (orange for IIa, and deep red for IIIa and dibenzocycloöctatetraene). After 2—3 minutes, in the case of IIa and 5—10 minutes in the case of IIIa and of dibenzocycloöctatetraene, the solutions became colourless or slight yellow. The initial spectra faded out and a final stable spectrum appeared, identical for all three substances. (The same final spectrum is exhibited also by a sulfuric acid solution of the 9,10-bis(hydroxymethyl-9,10-dihydroanthracene).

The initial spectrum in 100% sulfuric acid of 1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,3,5-triene-7-ol (IIIa) and of 1:2,5:6-dibenzocycloöctatetraene showed two maxima, at 295 mμ and at 405 mμ and a third, less pronounced, at 496 mμ (fig. 3). Literature data indicate[7,8] for a large number of alkylaryl cations, $R-CH^+-C_6H_5$, absorption bands in the range 400—435 mμ. The observed spectrum might be that of a benzyl ion with structure V.

---

[6] See for a discussion on the mechanism of these reactions part III of this series, p. 149.

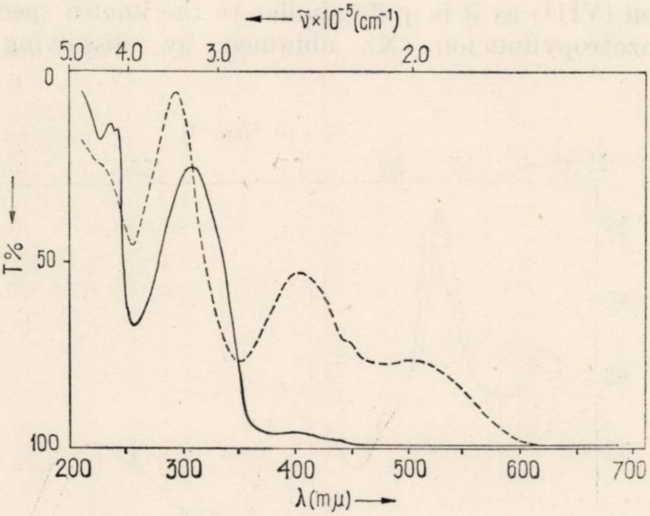


Fig. 3. — UV and visible spectra (in 100% sulfuric acid): ······ initial spectrum of alcohol IIIa and dibenzocycloöctatetraene; ——— final spectrum of the alcohols IIa and IIIa and of dibenzocycloöctatetraene.

The final spectrum, common to all investigated substances, shows maxima at 235, 240 and 305 mμ and therefore cannot be attributed to a benzyl structure. The trialkylcarbonium ions absorb in the region 295 mμ, [7,9] the unsubstituted allyl ion at 273 mμ[7] and the substituted allyl ions in the range 310—325 mμ.[10] Therefore the final compound resulting under the action of sulfuric acid could be either a trialkyl-carbonium ion or an allylic ion. On the other hand an unionised reaction product is not excluded.

At a certain stage of the present work the hypothesis was considered of a substituted dibenzotropylium ion VIII which might result from ion

---

[7] S. F. Mason, *Quart. Rev.*, **15**, 336 (1961).

[8] J. F. A. Williams, *Tetrahedron*, **18**, 1487 (1962).

[9] G. A. Olah, E. B. Baker, J. C. Evans, W. S. Togyesi, J. S. McIntyre and I. J. Bastien, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1360 (1964).

[10] N. C. Deno, H. C. Richey, J. D. Hodge and M. J. Wisotsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1498 (1962).

VI by a hydride shift, as an intermediate in the solvolytic reactions of compounds IIb and IIIa. The solutions in 100% sulfuric acid of 7-methylene-1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,3,5-triene (VII),[11,12] as well as of 7-methyl-1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,3,5-triene-7-ol (IX)[13] show identical spectra. This spectrum is certainly due to the 7-methyl-1:2,5:6-dibenzotropylium ion (VIII) as it is quite similar to the known spectrum of the 1:2,5:6-dibenzotropylium ion (X), obtained by dissolving 1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,3,5-triene-7-ol in 100% sulfuric acid[14,15] (fig. 4). The spectrum of ion VIII is characterized by the following λ_{max} : 237, 270, 311, 337 (shoulder), 383, 408, 518 and 550 mμ and differs considerably from the spectra obtained from compounds IIa and IIIa. Therefore these last spectra are not due to some tropylium ions. It is very likely that none

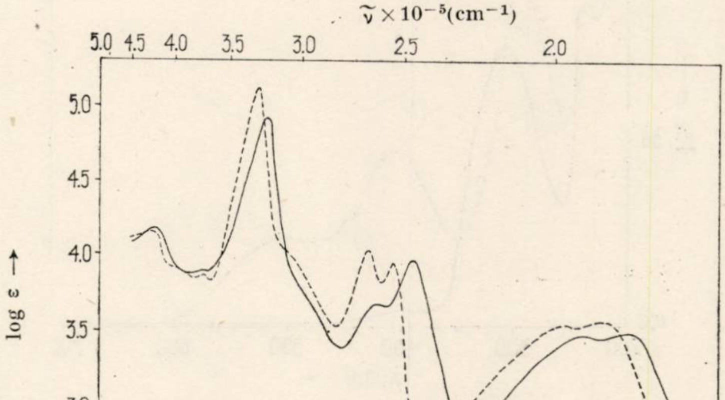


Fig. 4. — UV and visible spectra of the solutions in 100% sulfuric acid, of : ——— the 7-methyl-1:2,5:6-dibenzotropylium ion (resulted from VII and IX) ; ······ the 1:2,5:6-dibenzotropylium ion.

---

[11] A. C. Cope and R. D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4596 (1955).

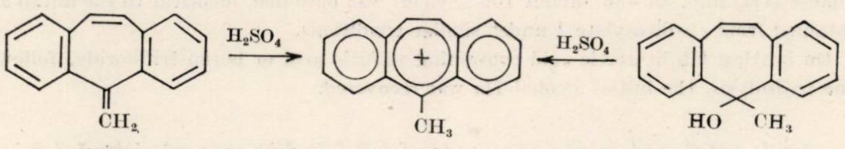
[12] S. J. Cristol and R. K. Bly, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 6155 (1960).

[13] A. C. Cope and S. Fenton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1673 (1951).

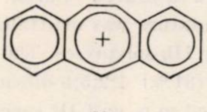
[14] G. Berti, *Gazz. chim. Ital.*, **87**, 293 (1957).

[15] G. Naville, R. Strauss and E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, **43**, 1221 (1960).

of the ions appearing as intermediates in solvolytical reactions of compounds IIb and IIIa are tropylium ions.



VII VIII IX



V

EXPERIMENTAL

Elementary analyses were performed by E. Şliam and V. Daniel. The IR spectra were recorded with a double-beam Jena UR-10 spectrophotometer. The UV spectra have been determined with a double-beam CF4 Optica Milan spectrophotometer.

1:2,5:6-Dibenzocyclohepta-1,3,5-trienyl-7-methyl toluenesulfonate (IIb)

Into an ice-cooled solution of 2.2 g (10 mmoles) of 1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,3,5-trienyl-7-methanol (IIa) in 25 ml of anhydrous pyridine, *p*-toluenesulfonyl chloride (2.85 g; 15 mmoles) was added in 4 portions. After 40 hours at 5° the mixture was poured into ice-water, the precipitate was collected and washed with water and cold methanol. After recrystallization from ethanol, tosylate IIb was obtained (3.4 g; 90 % yield) m.p. 140–141°.

$C_{23}H_{20}O_3S$ (376.6) *Calcd.* C, 73.36; H, 5.35; S, 8.52. *Found* C, 73.43; H, 5.50; S, 8.35.

IR spectrum (KBr; cm^{-1}) : 779 vs, 1168 vs (OSO_2 group), 1350 vs (OSO_2 group), 1495 m-2855 w, 2925 w, 2957 w, 3022 w, 3048 w and 3066 w.

Solvolytic reactions of p-toluenesulfonate IIb

a. Solvolysis in acetic acid-sodium acetate. A solution of 1.9 g (5 mmoles) of *p*-toluenesulfonate IIb in 40 ml of glacial acetic acid, containing 0.62 g (7.5 mmoles) of anhydrous sodium acetate, was refluxed for 24 hours. The mixture was poured over a sodium carbonate solution (150 ml, 20 %) and extracted twice with ether. After elimination of the solvent, the residue was refluxed for 1 hour with 10 ml 10 % ethanolic potassium hydroxide. The ethanol was removed in vacuum, water added and the mixture extracted with ether. After evaporation of the ether, 1.1 g (about 100 %) of 1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,3,5-triene-7-ol (IIIa) in a practically pure state was obtained, m.p. 118–119°. The product was found to be identical (mixed m.p. and IR spectrum) to alcohol IIIa obtained by solvolysis of the *cis*-ditosylate I in acetic acid-sodium acetate.[1]

b. Solvolysis in formic acid-sodium formate. Refluxing *p*-toluenesulfonate IIb in formic acid with sodium formate in the way indicated above, 1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,3,5-trienyl-7-methanol (IIa) m.p. 85—86° (about 100 % yield) was obtained, identical to the initial alcohol IIa obtained from *cis*-ditosylate I under similar conditions.

On heating IIb in acetic acid containing sulfuric acid or boron trifluoride, followed by alkaline hydrolysis, the initial alcohol IIa was recovered.

Acid catalysed rearrangement of 1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,3,5-triene-7-ol (IIIa)

a. In acetic acid-boron trifluoride. A solution of 2.2 g (10 mmoles) of alcohol IIIa in acetic acid (20 ml) containing 4—5 drops of a saturated solution of boron trifluoride in acetic acid was refluxed for 6 hours. The brownish mixture was neutralized with a sodium carbonate solution and worked up as described above for IIb solvolyses. The crystalline product was recrystallized from cyclohexane (20 ml) and 1.8 g (81 %) 1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,3,5-trienyl-7-methanol m.p. 86° was obtained, identical (mixed m.p. and IR spectrum) to alcohol IIa, obtained by solvolysis of ditosylate I in formic acid or in acetic acid.

b. In acetic acid-sulfuric acid. Dibenzocycloöctatrienol (IIIa) (0.11 g; 0.5 mmoles) in 5 ml acetic acid containing 10 % sulfuric acid was refluxed for $2^1/_2$ hours. The reaction mixture which had become light-brown worked up as described above yielded a product (0.07 g, 63 %) m.p. 85—86°, identical (mixed m.p. and IR spectrum) to the previously obtained 1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,3,5-trienyl-7-methanol (IIa).

c. In formic acid. A solution of 0.22 g (0.1 mmoles) of alcohol IIIa in 5 ml of anhydrous formic acid was refluxed for 1 hour. The acid was evaporated in vacuum and the residue recrystallized from ethanol to give 0.13 g (52 %) formate of alcohol IIa m.p. 65—67°.

$C_{17}H_{14}O_2$ (250.3) *Calcd.* C, 81.60; H, 5.60. *Found* C, 81.24; H, 5.76.

Saponification with ethanolic potassium hydroxide gave the known dibenzocycloheptatrienyl-7-methanol (IIa) m.p. 86—87°, identified through mixed m.p. and IR spectrum.

The data plotted in figures 1 and 2 were obtained from the IR spectra. The crude mixtures resulting from the above described acetolyses were subjected to analysis after alkaline hydrolysis, ether extraction, drying on magnesium sulphate and elimination of the solvent. The extinction coefficients were measured in CS_2 solution at concentrations of 0.5—0.7 %. For IIa the 798 cm^{-1} band, for IIIa the 999 cm^{-1} band, and for dibenzocycloöctatetraene the 546 cm^{-1} band was used.

Methyl 1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,3,5-triene-7-yl ether (IV)

a. Preparation by Williamson method. A solution of 0.44 g (2 mmoles) of alcohol IIIa in 5 ml of benzene was refluexd with 0.1 g (4 mmoles) of sodium hydride for 2 hours. Methyliodide (0.32 g; 2.2 mmoles) was added to the cooled mixture and then refluxed for 2 hours. The mixture was treated with water, the solvent separated and the aqueous layer extracted twice with ether. The combined benzene and ether solutions were washed with water, sodium bisulfite solution and water. After removal of the solvent and recrystallization from methanol, ether IV was obtained, m.p. 104—105° (0.3 g; 64 %).

$C_{17}H_{16}O$ (236.3) *Calcd.* C, 86.35; H, 6.83. *Found* C, 86.06; H, 6.83.

IR spectrum (CS_2 and CCl_4 ; cm^{-1}) : 761 vs, 1102 vs (C–O–C), 1492 m, 2820 m, 2893 m, 2917 m, 3015 m, 3055 w and 3075 w.

b. Preparation by methanolysis of IIIa. Alcohol IIIa (0.22 g ; 1 mmole) was refluxed for 4 hours with 10 ml 10 wt % methanolic sulfuric acid. The solvent was evaporated, the crystals dissolved in ether, washed with water, with sodium carbonate solution and again with water. The dried ethereal solution was evaporated and yielded 0.16 g (72 %) ether IV, m.p. 104–105° (from benzene). The substance gave no depression with the product described above and had identical IR spectrum.

Methyl 7-methyl-1:2, 5:6-dibenzocyclohepta-1,3,5-triene-7-yl ether

7-Methyl-1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,3,5-triene-7-ol (IX) [13] (1 g ; 4.5 mmoles) was dissolved in 20 ml of benzene and heated with 0.25 g (10 mmoles) of sodium hydride as described above. After reaction with 0.75 g (5.5 mmoles) of methyl iodide for 8 hours at the reflux temperature, the mixture was worked up as described for IV. The yield was 0.55 g (57 %) m.p. 115–120° (from methanol).

$C_{17}H_{16}O$ (236.3) *Calcd.* C, 86.35 ; H, 6.83. *Found* C, 86.12 ; H, 7.06.

IR spectrum (KBr ; cm^{-1}) : 762 vs, 1082 vs (C–O–C).

Methyl 1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,3,5-trienyl-7-methyl ether (IId)

By treating with sodium hydride and methyl iodide in benzene, similarly as indicated above for the alcohol IIIa, dibenzocycloheptatrienyl-7-methanol (IIa) gave the corresponding ether m.p. 96–98° (from methanol).

$C_{17}H_{16}O$ (236.3) *Calcd.* C, 86.35 ; H, 6.83. *Found* C, 86.09 ; H, 7.02.

IR spectrum (KBr ; cm^{-1}) : 765 vs, 1100 vs (C–O–C), 1490 m, 2810 w, 2825 m, 2843 m, 2897 m, 3015 m, 3045 w and 3060 m.

Melting point and IR spectrum differ from those of the ether IV.

7-Methylene-1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,3,5-triene (VII)

By elimination of the *p*-toluenesulfonic acid from tosylate IIb, with ethanolic sodium hydroxide, according to the procedure described by Cristol and Bly, [12] the hydrocarbon VII (yield 85 %) m.p. 118–119° (lit.[12] 118–120°) was obtained.

IR spectrum (CS_2 and CCl_4 ; cm^{-1}) : 773 vs, 905 vs (=CH_2), 1492 m, 1620 mw (C=C), 3026 m, 3070 m and 3092 m.

UV spectrum in 100 % H_2SO_4, λ_{max} mμ (log ε) : 237 (4.18), 270 (3.89), 311 (4.92), 337 (shoulder), 383 (3.68), 408 (3.97), 518 (3.48) and 550 (3.49) (identical to 7-methyl-1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,3,5-triene-7-ol (IX) spectrum in H_2SO_4).

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 161–174 (1965)

CARBONIUM ION REACTIONS. III.[1] RECOMBINATIONS IN ION PAIRS DURING SOME REARRANGEMENTS IN THE DIBENZOCYCLOHEPTATRIENYL-METHYL AND DIBENZOCYCLOÖCTATRIENYL SYSTEMS

ECATERINA CIORĂNESCU, AURORA BUCUR, M. ELIAN, M. BANCIU, M. VOICU and C. D. NENITZESCU

Institute of Organic Chemistry of the Academy of the R.P.R., Bucharest

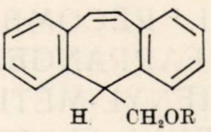
Received November 17, 1964

The rates of the acetolysis of the 1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,3,5-trienyl-7-methyl tosylate (Ic) in the absence and in the presence of sodium acetate and lithium perchlorate were determined. The reaction proceeds with rearrangement in the presence of sodium acetate and without rearrangement in the other cases. The rates of the acetolysis of the 1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,5-dienyl-7-methyl tosylate (IIIb) were also determined. It was established that the 1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,3,5-trien-7-ol (IIa) reacted, in acetic acid, with *p*-toluenesulfonic acid to give the rearranged tosylate Ic, which was formed in 80% yield. Tosylate Ic undergoes further acetolysis, at a slower rate and affords the acetate Ib. The reaction may be interpreted as an ion pair recombination of isomeric carbonium ions with the tosylate ions (covalent return).

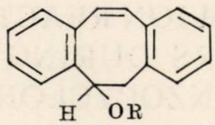
In a previous report[1] of this series it has been shown that the 1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,3,5-trienyl-7-methyl tosylate (Ic) gave, on solvolysis in pure acetic acid, hence in the presence of *p*-toluenesulfonic acid, a product which is different from that obtained by neutralizing the sulfonic acid with sodium acetate. In the presence of strong acid, the reaction product is the acetate of the seven-membered primary alcohol (Ib) (yield 90%; purity 93% Ib) together with a small amount of dibenzocycloöctatetraene (7%); in the presence of sodium acetate, the acetate of the eight-membered secondary alcohol (IIb) is formed in almost quantitative yield. On the other hand, alcohol IIa, in acetic acid solution in the presence of strong acids, is converted to the acetate Ib (yield 81%, in acetic acid with boron fluoride).

---

[1] Part II, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 137 (1965) (see previous report); part I, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 129 (1965); *Tetrahedron Letters*, **1964**, 3835.



Ia, R = H
Ib, R = CH_3CO
Ic, R = p-$CH_3C_6H_4SO_2$



IIa, R = H
IIb, R = CH_3CO

This remarkable dependence of the rearrangement direction on the acidity of the medium takes place only in acetic acid solution. In formic acid, with or without sodium formate, Ic and IIa gave only the formate corresponding to system I (R = CHO). In methanol, in the presence of sulfuric acid, IIa gives, in high yields, only the corresponding methyl ether, without rearrangement, while alcohol Ia remains unchanged.

KINETIC DETERMINATION

The rates of the solvolysis of tosylate Ic in anhydrous acetic acid with and without sodium acetate addition were measured. Measurements of the rates of the acetolysis of a hydrogenated derivative IIIb of tosylate Ic were also performed. The p-toluenesulfonic acid resulting from the reaction was determined by indirect titration (see experimental).

Table 1

Rate constants of the acetolysis of tosylates Ic and IIIb

No.	Tosylate	Moles AcONa per 1 mole tosylate	Reaction range %	$10^5 k_1$ sec^{-1} at 110° *)
1	Ic	0	17–55	3.18
2	Ic	1.0	11–43	3.27
3	Ic	3.1	17–68	5.40
4	IIIb	0	13–54	7.85
5	IIIb	2.95	12–66	10.70

*) Values extrapolated at zero time.

It is of interest to be noted that during each series of determinations the first-order rate constant decreases considerably (for example see tables 2 and 3). This phenomenon was recognized as a common ion effect, [2] or an "external ion return", [3] and consequently, implies the existence of some dissociated carbonium ions in solution.

---

[2] L. C. Bateman, M. G. Church, E. D. Hughes, C. K. Ingold and N. A. Taher, *J. Chem. Soc.*, **1940**, 979.

[3] S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainberg, R. Heck and G. C. Robinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 328 (1956).

Measurements of reaction rates in the presence of sodium acetate were also performed. As can be seen from table 1 and figure 1, the addition of sodium acetate determines a marked acceleration of the reaction. The above recorded effect of decreasing reaction rate during a determination is maintained also in this case. It is known that acetates cause, also in other acetolyses, [4] accelerations of the reaction. This was ascribed to the inhibition of what Winstein calls "external ion pair return", i.e. the

Table 2

Acetolysis of a 0.0400 M solution of tosylate Ic, at 110°, in anhydrous acetic acid

Time $\times 10^{-3}$ sec	Concentration of tosylate [a] $(a-x)$ 10^3 mole/l	$10^5\ k$ sec^{-1}
0.0	40.00	3.18[b]
7.5	33.01	2.56
10.8	31.22	2.29
14.4	29.96	2.01
18.3	28.02	1.95
25.2	24.81	1.90
32.7	21.60	1.88
36.0	20.55	1.85
43.5	18.24	1.80

Mean value = 2.03 ± 0.28

[a] Reaction range 17–55 %
[b] Extrapolated at $t = 0$

Table 3

Acetolysis of a 0.04003 M solution of tosylate Ic, at 110°, in anhydrous acetic acid containing 0.1238 M sodium acetate

Time $\times$ 10^{-3} sec	Concentration of tosylate[a] $(a-x)$ 10^3 mole/l	$10^5\ k$ sec^{-1}
0.0	40.03	5.40[b]
3.6	33.09	5.29
7.2	27.64	5.14
10.8	23.63	5.08
14.4	19.95	4.84
21.6	14.71	4.64
25.2	12.81	4.52

Mean value = 4.92 ± 0.30

[a] Reaction range 17–68 %
[b] Extrapolated at $t = 0$

---

[4] S. Winstein, P. E. Klinedinst and G. C. Robinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 885 (1961).

recombination of ions in the stage of "solvent separated ion pairs". The effect produced by the acetate is assigned to the same cause as that induced by the salts with a not common ion as for instance by lithium perchlorate.[5] Of course, the effect of the acetate ion is larger if we consider its consumption during the reaction. For this reason, the salt effect produced by lithium perchlorate was also measured and an increase of the rate constant was observed (s. tables 2 and 4). There are nevertheless serious reasons to suppose, as will be shown later, that the salt effects are due to other causes than the inhibition of the recombination of the ion pairs in state of "solvent separated ion pair". Would this phenomenon be the sole cause of the acceleration of the reaction, the solvolysis in the

Table 4

Acetolysis of a 0.03995 M solution of tosylate Ic, at 110°, in anhydrous acetic acid containing 0.0400 M lithium perchlorate

Time × 10^{-3} sec	Concentration of tosylate[a] $(a-x)$ 10^3 mole/l	$10^5\ k$ sec^{-1}
3.6	33.63	4.80
7.2	27.65	5.12
10.8	23.07	5.09
14.4	19.48	4.99
26.0	10.94	4.98
28.8	9.64	4.94
32.4	7.72	5.07
36.0	7.16	4.78

Mean value = 4.97 ± 0.12

[a] Reaction range 16–83 %

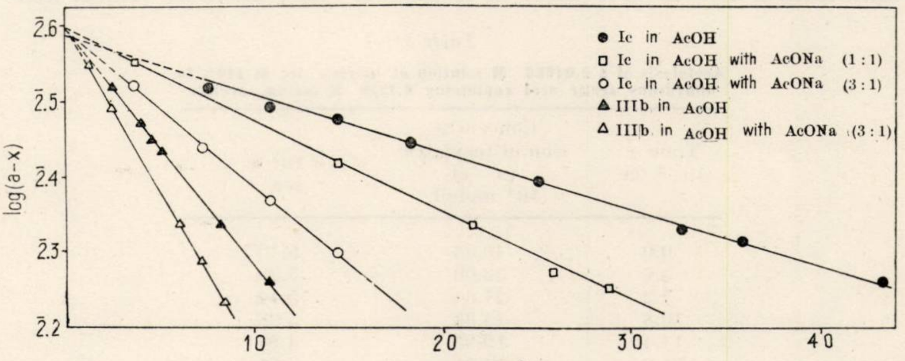


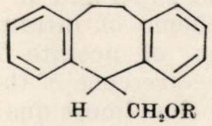
Fig. 1. — Rate measurements of the acetolyses of the tosylate Ic and IIIb with and without sodium acetate.

---

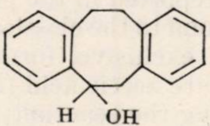
[5] S. Winstein and G. C. Robinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 169 (1958).

presence of sodium acetate and lithium perchlorate should give rise to reaction products of identical composition. But this is not the case. Whereas in the presence of sodium acetate the acetolysis of tosylate Ic leads (after alkaline hydrolysis) to an alcohol IIa with a rearranged skeleton, in the presence of lithium perchlorate the composition of the reaction product is the same as in its absence. We are therefore inclined to accept the hypothesis that the salt effect (the acceleration of the reaction) of lithium perchlorate (and also of sodium acetate) is rather due to an "ionization promotion" through salts.[6] In this case, the difference in compositions of the products in the reactions performed in the presence of sodium acetate or of lithium perchlorate must be due to some effect occurring during the covalent recombination stage of the ions (s. below).

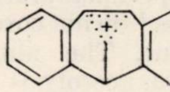
At an early stage of this work, a mechanism was considered, which could be eliminated through kinetic measurements. One of the possible intermediates in the solvolysis of the tosylate Ic is a bridged carbonium ion V, analogous to the one whose appearance was demonstrated in the solvolytic reactions of the cyclohept-4-en-1-ylmethyl-*p*-bromobenzenesulfonate.[7] The existence of such a carbonium ion supposes a transanular participation of the double bond of the median ring, in the ionization reaction. In order to verify this hypothesis, the saturated alcohol IIIa was synthesized and converted into the respective tosylate IIIb. Acetolysis of this tosylate in the presence of sodium acetate gave, after alkaline hydrolysis, the eight-membered ring alcohol IV.



IIIa, R = H
IIIb, R = p-$CH_3C_6H_4SO_2$



IV



V

The transanular participation of the double bond (as in ion V) should manifest itself by an increased reaction rate of the tosylate Ic as compared to IIIb. On the contrary, kinetic measurements have shown that IIIb solvolysis, under comparable conditions, occurs faster with IIIb than with Ic, by a factor of approximately 2. Therefore it is certain that an ion of the type V plays no part as an intermediate in this reaction. On the contrary, the rate measurements show that the double bond of the median ring unstabilizes to a small extent the carbonium ion, which actually appears as an intermediate in the solvolytic reactions of tosylate Ic.

REACTION MECHANISM

The kinetic measurements and the analysis of the resulted products show that the above described reactions are unimolecular solvolyses, accompanied by molecular rearrangements. According to the ideas developed by Ingold and Hughes, [8] for a molecular rearrangement to take place during a solvolysis, three conditions are required : an electron deficient intermediate, for instance a carbonium ion must be formed (mechanistic condition) ; the rearrangement of the carbonium ion should be accompanied by a decrease of the free energy (thermodynamic condition) ; the rearrangement rate of the intermediate should be higher than its reaction rate with the solvent or with other nucleophilic species present (kinetic condition). The solvent plays a double role. It intervenes on the one hand by its dielectric and its solvating properties in the formation and stabilization of the ions ; on the other hand it determines by its higher or lower nucleophilicity the life of the ions in solution.

---

[6] S. Winstein, S. Smith and D. Darwish, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5511 (1959).

[7] G. Le Ny, *Compt. rend. Acad. Sci.* (*Paris*), **251**, 1526 (1960).

In the last two decades, considerable progress has been achieved in knowing the nature of the carbonium ions in solution, especially due to the works of Winstein and his co-workers. [9] Gradations in the process of carbonium ions formation were outlined, between ionization and dissociation. Several kinds of ions in solution, namely "intimate" ion pairs, "solvent separated" ion pairs and dissociated ions, i.e. completely solvated, were proposed. The part played by the recombination of these different species during a solvolytic reaction was elucidated. The important phenomenon of assistance given by neighbouring groups in the ionization process, which might lead eventually to "nonclassical" or "bridged ions" was discovered. Excellent reviews[10,11,12] on this ample experimental material are available.

The experimental facts reported in the present paper and in the two previous ones [1] do not correspond to the classical scheme of intramolecular rearrangement. The almost exclusive formation of acetate Ib from tosylate Ic, on acetolysis in pure acetic acid (in the presence of the *p*-toluenesulfonic acid resulted during the reaction) and the almost quantitative formation of the rearranged acetate IIb, when the strong acid is neutralized with sodium acetate, are apparently contradicting the thermodynamic condition of the classical theory. On the other hand, the almost quantitative reconversion of alcohol IIa to acetate Ib, in acetic acid solution containing *p*-toluenesulfonic acid or other strong acids, seems to have no analogy. Generally, the molecular rearrangements proceed predominantly in only one direction. Changes in the nature of the solvent, modifications in the acidity of the reaction medium or the addition of salts resulted usually only in small variations of the reaction rates and in the ratio of the stereoisomers [13] or in the ratio of the elimination and substitution products,[14] but never cause an almost complete inversion of the direction of the skeleton rearrangement. The reactions described above and in the previous notes call therefore for a special interpretation.

---

[8] H. C. Duffin, E. D. Hughes and C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2736.

[9] see ref. 4 and previous works there cited.

[10] A. Streitwieser, "Solvolytic Displacement Reactions", McGraw-Hill Book Co., New York, 1962.

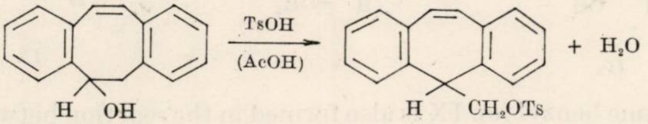
[11] C. A. Bunton, "Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom", Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1963.

[12] P. De Mayo, "Molecular Rearrangements", Interscience Publishers, New York, 1963.

[13] S. Winstein, M. Brown, K. C. Schreiber and A. H. Schlesinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1140 (1952).

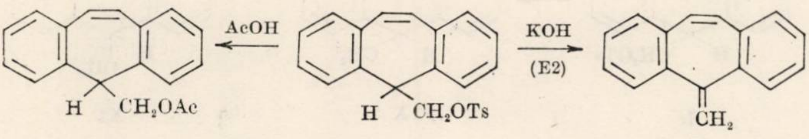
[14] R. Huisgen and G. Seidl, *Chem. Ber.*, **96**, 2730 (1963).

In this respect a new observation was of a great help for a better understanding of the reaction mechanism and of the nature of the carbonium ions. As previously shown, [1] the method used to work up the products of the described acetolyses consisted in the alkaline hydrolysis of the primary formed acetates and the determination, by the IR spectra, of the proportions of alcohols Ia, IIa and (under certain conditions) of a small quantity of dibenzocycloöctatetraene, in the hydrolysis product. In such a mixture, obtained from alcohol IIa in acetic acid solution in the presence of *p*-toluenesulfonic acid, the presence of a hydrocarbon, different from dibenzocycloöctatetraene, was observed. This proved to be 7-methylene-1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,3,5-triene (VI). This hydrocarbon could result only from tosylate Ic, by an E2 elimination, during the alkaline hydrolysis. [15] The formation of the hydrocarbon VI can be explained only by the appearance, as an intermediate, of the tosylate Ic. Therefore the tosylate Ic must result from alcohol IIa and *p*-toluenesulfonic acid, through a reaction of water elimination, accompanied by rearrangement.



IIa Ic

If the reaction time is long enough, tosylate Ic reacts with acetic acid in a normal solvolytic reaction, without rearrangement, yielding the acetate Ib. If the reaction is stopped after a short time, the product of reaction contains, besides the acetate Ib, also unreacted tosylate Ic, which during the alkaline hydrolysis gives VI :



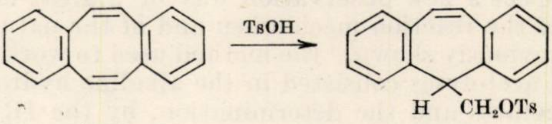
Ib Ic VI

This interpretation was verified experimentally. If the reaction of alcohol IIa with *p*-toluenesulfonic acid in acetic acid is stopped after one hour, the rearranged tosylate Ic may be isolated in 80% yield; by continuing the reaction for other 24 hours only acetate Ib is obtained.

The formation of a sulfonic ester from an alcohol and a sulfonic acid does not seem to have been described yet. This abnormal reaction is doubtlessly correlated to the molecular rearrangement accompanying it. The tosylate Ic is also formed by addition of the *p*-toluenesulfonic acid to dibenzocyclooctatetraene (VII), in benzene solution[16]:

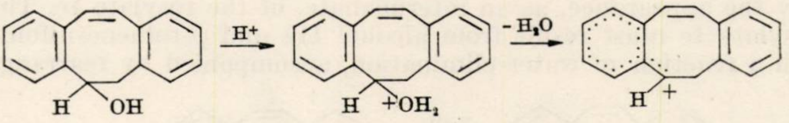
---

[15] The hydrocarbon VI was obtained by alkaline treatment from the *p*-bromobenzenesulfonate of alcohol Ia, by S. J. CRISTOL and R. K. BLY, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 6155 (1960); see also A. C. COPE and R. D. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4596 (1955).



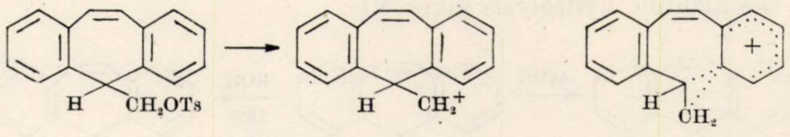
VII Ic

On the base of these experimental data we can imagine the following mechanism for the described reactions. Under the action of an acid catalyst, alcohol IIa gives at first an oxonium salt[17] VIII, which, by loss of a water molecule passes into a carbonium ion. Being a secondary benzyl ion, its positive charge is stabilized by conjugation with the neighbouring benzene nucleus according to structure IX:



IIa VIII IX

The same benzyl ion IX is also formed in the reaction between dibenzocyclooctatetraene (VII) and *p*-toluenesulfonic acid. The carbonium ion occurring during the solvolysis of tosylate Ic may be an open ion X or a phenonium ion XI. Taking into account the instability of the primary carbonium ions and the neighbouring of the benzene nucleus in the β-position, the latter is much more likely.



Ic X XI

In the non-classical ion XI cyclopropane ring is perpendicular to the benzene ring plane with which it forms a spiran. Huisgen and his coworkers[19] have convincingly proved the appearance of phenonium ions XIII during the solvolyses of the benzocycloalkenols tosylates of type XII, the stability of the phenonium ion reaching the maximum (because of a minimum loss of activation entropy) in the eight-membered ring systems:

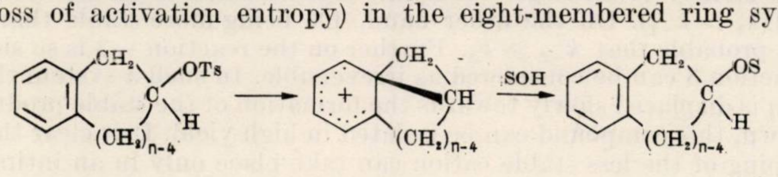
---

[16] For additions of arylsulfonic acids to olefines, see C. D. NENITZESCU, V. IOAN and L. TEODORESCU, *Chem. Ber.*, **90**, 585 (1957).

[17] The arylsulfonic acids are poorly dissociated in acetic acid solution. [18, 10] Alcohol IIa being a stronger base than acetic acid, it gives rise preferentially to an oxonium salt.

[18] I. M. KOLTHOFF and S. BRUCKENSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1 (1956).

[19] R. HUISGEN, E. RAUENBUSCH, G. SEIDL and I. WIMMER, *Liebigs Ann. Chem.*, **671**, 41 (1964).

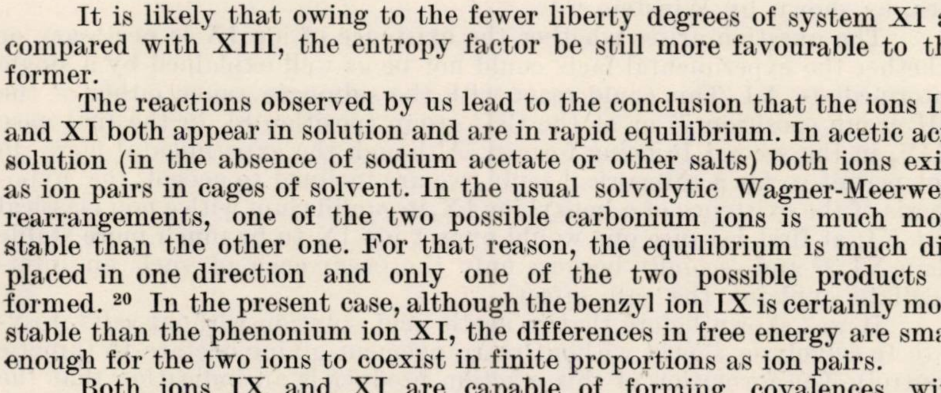


XII XIII

It is likely that owing to the fewer liberty degrees of system XI as compared with XIII, the entropy factor be still more favourable to the former.

The reactions observed by us lead to the conclusion that the ions IX and XI both appear in solution and are in rapid equilibrium. In acetic acid solution (in the absence of sodium acetate or other salts) both ions exist as ion pairs in cages of solvent. In the usual solvolytic Wagner-Meerwein rearrangements, one of the two possible carbonium ions is much more stable than the other one. For that reason, the equilibrium is much displaced in one direction and only one of the two possible products is formed.[20] In the present case, although the benzyl ion IX is certainly more stable than the phenonium ion XI, the differences in free energy are small enough for the two ions to coexist in finite proportions as ion pairs.

Both ions IX and XI are capable of forming covalences with sulfonate anions (internal return after Winstein).[21]



(1)

XIV IX XI

The tosylate XIV is suggested to be extremely unstable and could not be actually prepared.[22] The instability of compound XIV, i.e. its great tendency to undergo solvolysis, is equivalent to an advanced ionization ($k_1 > k_{-1}$). On the other hand, IX being more stable than XI, it is very probable that $k_{-2} \gg k_2$. Further on the reaction —3 is so slow that the reaction 3 can be considered as irreversible. In such a system the equilibrium is displaced slowly towards the formation of the stable product (Ic). As shown, this compound can be isolated in high yield. It is clear that such a trapping of the less stable cation can take place only in an intimate ion pair. The role of the solvent is only to allow the existence of the intimate ion pair. From this point of view, the acetic acid has some unique properties, as shown by Winstein.[13,9]

---

[20] Nevertheless, even in rearrangements proceeding apparently in a single direction, as the pinacol rearrangement, it was possible to prove, by isotopic labelling, the existence of an equilibrium between several cationic intermediates; see A. Fry, W. L. Carrick and C. T. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 4743 (1958); T. S. Rothrock and A. Fry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 4349 (1958); A. Fry, M. Eberhardt and Ikuo Ookuni, *J. Org. Chem.*, **25**, 1252 (1960); V. F. Raaen and C. J. Collins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1409 (1958).

[21] Also other internal returns, in carbonium ion pairs with sulfonate anions, are known, but they always result from the ionization of an arylsulfonate, usually of a secondary alcohol; S. Winstein, F. Gadient and P. E. Klinedinst, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5895 (1958); H. L. Goering and M. F. Sloan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1992 (1961); J. Meinwald and P. G. Gassman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 57 (1963); C. S. Foote and R. B. Woodward, *Tetrahedron*, **20**, 687 (1964).

[22] The secondary benzyl tosylates, as it is known, are unstable and very reactive; S. Winstein and M. Morse, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1133 (1952); see also reference 19.

The question arises whether the existence of ion IX is necessary or whether the experimental facts could not be as well explained by a single intermediate XI. This could react with the sulfonate anion, either at the CH group (position 7) or at the CH_2 group (position 8), in the first case XIV, in the second Ic being formed. Although the experimental facts do not permit so far a categorical reply, we are inclined to accept the hypothesis of the existence of a benzyl ion IX, in equilibrium with a non classical ion XI, at first because one would expect ion IX to be much more stable than XI, [23] and secondly because only the occurrence of such an intermediate explains the salt effects.

It was shown before that in acetic acid solution without salts, tosylate Ic solvolyses slowly without rearrangement giving acetate Ib (kinetic control). The formation of this reaction product is an indication that the reaction of the ion pair $[XI^+TsO^-]$ with the solvent is starting at a moment when the leaving tosylate ion is yet in the proximity of the carbonium ion. The non-appearance of the isomeric acetate IIb in analytically detectable quantities is a further proof that in the transition state of the reaction Ic → Ib there still exists a great proportion of covalent bond between the anion and the carbonium ion.

The salt effects (of sodium acetate and lithium perchlorate) on the acetolysis suggest a direct intervention of these salts in the ionisation process ("assistance to ionisation through an ion pair"). [24] The named salts existing in solution as ion pairs form with the ion pairs resulting from tosylate Ic ion quadruplets. In the case of sodium acetate these will be of the type $[R^+TsO^-Na^+AcO^-]$, R^+ representing the IX and XI carbonium ions in equilibrium, as described above. In this ion quadruplet, four recombinations or covalent returns are possible leading to : IX—OAc, IX—OTs, XI—OAc and XI—OTs. Since however in the equilibrium $IX \rightleftharpoons XI$, the ion IX appears in a much higher concentration than XI, practically only the first two of these products will be formed. As compound

---

[23] In the case of the benzocycloöctene-3-yl tosylate able to give a benzyl cation, the solvolysis rate was increased by a factor of about 1550 as compared to that of the isomer with the tosylate group in position 4, which gives rise to a phenonium ion. [19]

The experimental material we dispose of so far does not allow to make any assertion on the energy barrier between IX and XI, which determines their existence as chemical species or simple transition states.

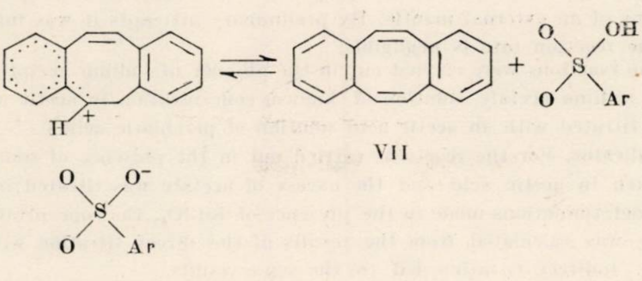
[24] S. Winstein, E. C. Friedrich and S. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 305 (1964); S. Winstein and B. R. Appel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2718 (1964).

IX$-$OTs is to a great extent ionized in IX and TsO^- the only stable product of the covalent return capable to be isolated will be IX$-$OAc, as established experimentally. In the acetolysis carried out in the presence of lithium perchlorate, the existence of a similar ion quadruplet, $[R^+TsO^- Li^+ClO_4^-]$, must be admitted, in view of explaing the acceleration of the reaction caused by the salt. As the formation of a covalent product $RClO_4$ is not possible, the only reaction product will be R$-$OTs. As shown above (reaction (1)) and as proved experimentally this product can be only XI$-$OTs.

The elimination reaction accompanying the solvolysis. As it has been shown in note II of this series,[1] under certain conditions the solvolysis is accompanied by an elimination, leading to a small proportion of dibenzocycloöctatetraene (VII). The only solvolysis product which is formed together with VII is the acetate Ib, with a seven-membered ring skeleton. In figure 2 of note II[1] it is shown that in pure acetic acid, the proportion of VII is 7% and that it increases slowly with the sodium acetate concentration, reaching a maximum of 13% for a ratio of about 0.75 mole acetate per 1 mole tosylate. The proportion of VII drops then suddenly to zero, when the sodium acetate concentration reaches 1 mole or more.

This result shows that the acetate ion does not intervene or in any case does not play an essential part in the elimination reaction, from which the unsaturated hydrocarbon VII results. Compound VII begins to form at zero concentration of the acetate ion and subsequently its yield decreases to zero when the acetate ion concentration is high (exceeding 1 mole). The yield in VII is doubled approximately when the proportion of acetate rises from zero to 0.75 moles, but it generally remains low.

The most satisfactory explanation seems to be that the proton elimination takes place in intimate ion pairs, as represented in the above reaction (1), in which ions IX and XI are in equilibrium. In the absence of acetate ion the proton acceptor is the leaving group namely the tosylate ion :



VII

IX

(2)

The olefine-forming elimination of a proton during solvolyses, in which the leaving group acts as a base, have been demonstrated to take place also in other cases, namely with Cl, OAc, OH, $NHNH_2$ and N_2[25] or with Cl, Br, J and $^+S(CH_3)_2$,[26] as leaving groups. There is strong evidence that such eliminations proceed by E1 mechanism, through ion pairs.[25] The increasing yield of VII from 7 to 13%, when the acetate/tosylate ratio increases from 0 to 0.75 moles, may be explained by the intervention in a growing proportion, beside that of the ion pairs represented in reaction (2), of an ion quadruplet containing the ion acetate of the above discussed type. The acetate ion being more alkaline than the tosylate ion it is plausible that also in the ion quadruplet an elimination of a proton should take place under the action of the acetate ion. This also affords VII. It is certainly difficult to understand in this case, why at higher concentrations of sodium acetate the elimination reaction does not take a greater extension, but on the contrary, it drops to zero. We must therefore admit that the elimination reaction leading to VII takes place only in the initial ion pair and that the proton acceptor is always the tosylate ion. The small variation in the yield of the elimination product VII, as a function of the concentration of the acetate ion (and also some other aspects of the reaction) still remains to be determined.

EXPERIMENTAL

The elementary analyses were performed by E. Şliam and V. Daniel. The IR spectra were determined with a double beam Jena UR-10 spectrophotometer.

Kinetic measurements

Anhydrous acetic acid was used as a solvent which was obtained from glacial acetic acid by addition of the calculated amount of acetic anhydride. The water content was determined by electric conductivity measurements. (Found 99.96% acetic acid).

For the determinations in the presence of AcONa the solutions were prepared by dissolving AcONa anh. in anhydrous acetic acid. Concentrations were determined by titration with $HClO_4$ 0.05 N.

All experiments were made at the temperature of 110 ± 0.05°. Solutions of tosylate in acetic acid approx. 0.04 M were used. Because of the reduced solubility at room temperature of tosylate Ic, the solutions were prepared at 65° and filled in vials from a burette heated by means of an external mantle. By preliminary attempts it was found that at this temperature the reaction rate is negligible.

When the reactions were carried out in the absence of sodium acetate, the vials were broken into a sodium acetate solution of known concentration in acetic acid. The excess of acetate was titrated with an acetic acid solution of perchloric acid 0.05 N, with crystal-violet as an indicator. For the reactions carried out in the presence of sodium acetate, the vials were broken in acetic acid and the excess of acetate was titrated in the same way.

For the determinations made in the presence of $LiClO_4$, the concentration of the converted tosylate was calculated from the results of the direct titration with a solution of AcONa 0.03 N. Indirect titration led to the same results.

Two series of determinations are indicated in tables 2 and 3 from which the decreasing of the first order rate constant may be followed.

---

[25] D. J. Cram and M. R. V. Sahyun, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1257 (1963).

[26] M. Cocivera and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1702 (1963).

1:2,5:6-Dibenzocyclohepta-1,5-dienyl-7-methanol (IIIa)

A solution of 10 g (45 mmoles) Ia in 200 ml glacial acetic acid was hydrogenated at ordinary pressure and room temperature, with 0.5 g platinum oxide. After absorption of the theoretical amount of hydrogen (3—4 hours) and usual working-up, 8.5 g crystals of IIIa were obtained. After recrystallization from cyclohexane m.p. 56—59°.

$C_{16}H_{16}O$ (224.3) *Calcd.* C, 85.71 ; H, 7.14. *Found* C, 85.74 ; H, 7.01.

IR spectrum (CS_2 and CCl_4 ; cm^{-1}) : 757 vs, 1036 vs, 1495 m, 2843 w, 2890 m, 2920 m, 2940 m, 3025 m, 3070 m and 3606 m.

Tosylate IIIb, m.p. 101—103° (from ethanol).

$C_{23}H_{22}O_3S$ (378.2) *Calcd.* C, 72.98 ; H, 5.86. *Found* C, 73.03 ; H, 5.97.

The acetolysis of tosylate IIIb in the presence of sodium acetate and under the conditions described for tosylate Ic (see part II [1]) gave 1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,5-dien-3-ol (IV), whose melting point and IR spectrum are identical to those of the alcohol obtained by hydrogenation of alcohol IIa (see part I[1]).

1:2,5:6-Dibenzocyclohepta-1,3,5,-trienyl-7-methyl tosylate (Ic)

A. *From 1:2,5:6-dibenzocycloöctatetraene (VII)*

1:2,5:6-Dibenzocycloöctatetraene (VII) (0.1 g ; 0.5 mmoles) was dissolved in 10 ml benzene, 0.2 g (1 mmole) of *p*-toluenesulfonic acid monohydrate were added and the reaction mixture was refluxed for 20 hours. The solution was washed with dilute sodium bicarbonate solution and water and dried on magnesium sulfate. After evaporation of the benzene and recrystallisation from ethanol 0.12 g (64 %) of tosylate Ic was obtained, m.p. 137—139°. By mixed melting point and IR spectra the product was proved to be the tosylate Ic identical to that previously obtained. [1]

B. *From 1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,3,5-trien-7-ol (IIa) and p-toluenesulfonic acid*

a. In benzene solution. A solution of 0.11 g (0.5 mmoles) alcohol IIa, in 10 ml benzene containing 0.19 g (1 mmole) *p*-toluenesulfonic acid monohydrate is refluxed for 1 hour. After working up as above and recrystallization from ethanol 0.14 g (75 %) crystals of Ic, m.p. 139—140° are obtained, identified with an authentic sample by mixed m.p. and IR spectra.

b. In acetic acid (preliminary analytical assay). A solution of 2.2 g (10 mmoles) of IIa and 2 g (10.5 mmoles) of *p*-toluenesulfonic acid in 250 ml glacial acetic acid was heated in a thermostat at about 110°. Samples were withdrawn at the beginning every half hour, then every hour for 12 hours.

The samples were worked up in the following manner : the acetic acid was removed by evaporation in vacuum ; to the residue a solution of sodium carbonate was added for complete neutralization and the mixture was ether extracted. After elimination of the solvent in vacuum, hydrolysis was carried out in a 5 % ethanol solution of potassium hydroxide (1 hour), the ethanol was evaporated, the residue was dissolved in ether, washed with water to neutral reaction, and after drying and evaporating of the solvent, the crude residue was analysed by IR spectrum as to its content in methylene hydrocarbon VI, the 908 cm^{-1} band being used.

The samples taken during the interval from 1/2 hour to 4 hours contained much of VI, then the content in this hydrocarbon decreased but it was still slightly persisting in the sample even after 12 hours.

c. In acetic acid (*preparative method*). The experiment was repeated with the same proportions of reactants and at the same temperature as above (*b*). Heating was stopped after 1 hour and the resulting product identified as shown. The crude product (before alkaline hydrolysis) gives on elementary analysis : C, 75.20 ; H, 5.86 ; S, 6.20 ; $C_{23}H_{20}O_3S$ (376.2) (Ic) requires: C, 73.50 ; H, 5.31 ; S, 8.50. From percentages of O and S it resulted that the reaction product contained 73 % Ic and 27 % Ib. From the IR spectrum resulted that the product did not contain the hydrocarbon VI and consisted only of Ic and Ib.

A similar experiment, made under reflux (about 117°) for 1 hour, gave the following results : C, 74.48 ; H, 5.80 ; S, 6.93, corresponding to a content of 80 % Ic.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 175–183 (1965)

CARBONIUM ION REACTIONS. IV.[1] REVERSIBLE REARRANGEMENTS IN THE DIBENZOBICYCLO[2.2.2] OCTADIENE AND DIBENZOBICYCLO[3.2.1]OCTADIENE SYSTEMS

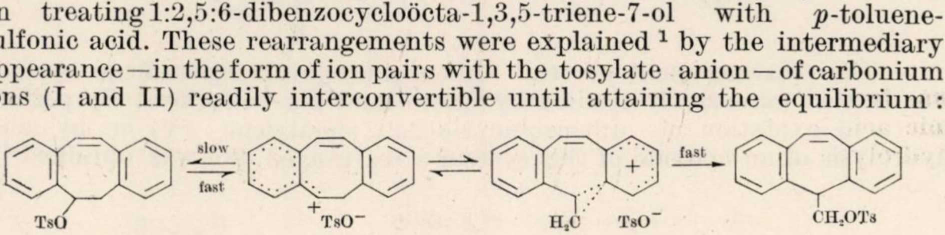
ECATERINA CIORĂNESCU, ANGELA MIHAI, G. MIHAI, M. ELIAN
and C. D. NENITZESCU

Institute of Organic Chemistry of the Academy of the R.P.R., Bucharest

Received November 17, 1964

The dibenzobicyclo[2.2.2]octyl tosylate (XIII) yielded on formolysis only unrearranged alcohol XII. The same alcohol is the main product (97 %) of the acetolysis of tosylate XIII in glacial acetic acid. In the presence of sodium acetate, the acetolysis led to a mixture of *endo*- and *exo*-2:3,6:7-dibenzobicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene-4-ol (IX, resp. X), in the approximate ratio of 3 : 7. On heating with *p*-toluenesulfonic acid in acetic acid, alcohols IX and X, both possessing a bicyclo[3.2.1]octane skeleton reconverted almost quantitatively to derivatives containing the bicyclo[2.2.2]-octane skeleton. On treatment with *p*-toluenesulfonic acid in benzene solution, the same alcohols yielded the rearranged tosylate XIII. These reactions are interpreted as internal returns in ion pairs.

Unusual rearrangements were observed during the acetolysis of the 1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,3,5-trienyl-7-methyl tosylate (IV) and also on treating 1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,3,5-triene-7-ol with *p*-toluenesulfonic acid. These rearrangements were explained [1] by the intermediary appearance – in the form of ion pairs with the tosylate anion – of carbonium ions (I and II) readily interconvertible until attaining the equilibrium :



III I II IV

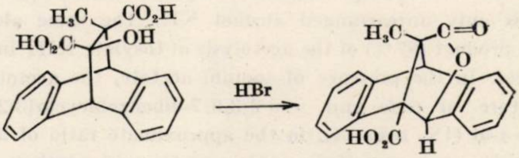
By Winstein's "internal return" the ion pair I yields a hypothetical unstable tosylate III, ionized to a great extent, whereas ion pair II leads to a stable primary tosylate IV which can be isolated in high yield. Tosylate IV in its turn undergoes acetolysis with a relatively slow rate without any rearrangement.

---

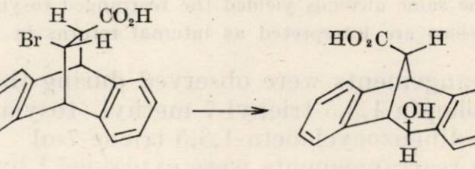
[1] Part III, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 149 (1965).

As long as the solution contains only ion pairs (that is in the absence of salts and in the presence of a strong acid) the phenonium ion (II) though less stable than the secondary benzyl one (I) is determinant of products. On the other hand in the presence of sodium acetate, ion quadruplets are formed, within which the more stable carbonium ion I is trapped by the acetate anion, and the acetate corresponding to III is formed. The anomaly observed in the above mentioned solvolyses is therefore due to the particular structure of this system which allows the existence of two isomeric carbonium ions of about the same stability. This property is clearly due to the presence in the molecule of two benzene rings conjugated to the electron-deficient centres and conferring a greater stability to both ions.

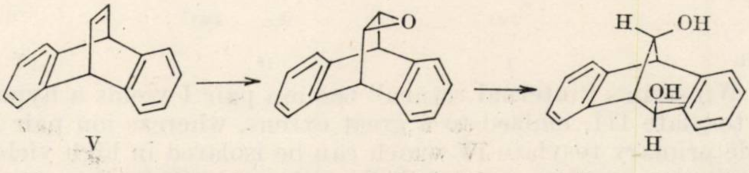
It seemed of interest to search for other systems capable of undergoing reversible rearrangements analogous to those observed. Several rearrangements of the dibenzobicyclo[2.2.2]octadiene system to the dibenzobicyclo[3.2.1]octadiene system are described in literature. The earliest one was observed in the reaction of a hydroxyacid of the above series with a strong mineral acid [2]:



A similar rearrangement is observed to occur during the solvolysis (with acetone-sodium bicarbonate) of the following brominated acid [3] (as well as of its isomer containing Br and COOH bound to the same bridge atom):



The rearrangement of the dibenzobicyclo[2.2.2]octadiene system was further extensively studied by Cristol and his coworkers. By performic acid oxidation of dibenzobicyclo[2.2.2]octatriene (V) or by acid hydrolysis of an epoxide of this system a rearranged diol was obtained [4]:



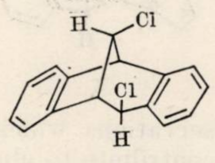
---

[2] W. R. Vaughan, M. V. Anderson and R. Q. Little, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1748 (1954); W. R. Vaughan and R. Q. Little, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 2952 (1954).

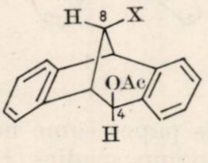
[3] W. R. Vaughan and A. C. Schoenthaler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1956 (1958).

[4] S. J. Cristol and R. K. Bly, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 6155 (1960).

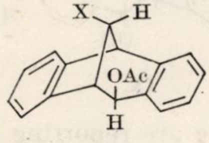
By chlorine addition to the hydrocarbon V a rearranged dichloride VI[5] (88%) was obtained as the main product beside the *endo*-isomer. The analogous dibromide was prepared in our laboratory from V and bromine in view of the identification of a compound obtained by another route.[6]



VI



VIIa, X = I
VIIb, X = NH_2



VIII

By studying the substitution of iodine in VIIa and the nitrous acid reaction of amine VIIb products were obtained in which the dibenzobicyclo[3.2.1]octane structure was conserved. The analogous reactions of epimer VIII ($X=NH_2$) were accompanied by rearrangements to a dibenzotetrahydropentalene system.[7]

At the time the present work was started reverse rearrangements from the dibenzobicyclo[3.2.1]octane to the dibenzobicyclo[2.2.2]octane system were not yet described in the literature. The course of the reaction towards formation of the dibenzobicyclo[3.2.1]octane system was ascribed to a greater stability of the benzylic carbonium ions with the cationic centre in position 4, resulted from the latter system.[3]

After completion of the present work we got knowledge of a Ph. D. dissertation carried out in the laboratory of Professor Cristol and including also the following observations.[8] Starting from VIIa the two stereoisomeric *endo* (IX) and *exo* (X) 2:3,6:7-dibenzobicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene-4-ols were obtained by known methods. On treating with acetic acid and sulfuric acid, IX was converted to acetate XI containing a dibenzobicyclo[2.2.2]octane skeleton. The same compound resulted also from X by the action of perchloric acid in acetic acid solution. In addition to XI another reaction product of m.p. 256–263° was obtained whose structure was not established. The authors prepared acetate XI (beside the afore mentioned unknown compound) also by acetic acid addition to hydrocarbon V, using sulfuric acid as a catalyst.[8] The acetoxy-dibenzobicyclo[2.2.2]-

---

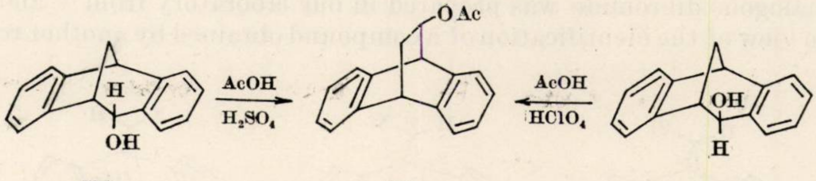
[5] S. J. Cristol, R. P. Arganbright and D. D. Tanner, *J. Org. Chem.*, **28**, 1374 (1963).

[6] I. G. Dinulescu, Margareta Avram, G. D. Mateescu and C. D. Nenitzescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 351 (1964).

[7] S. J. Cristol, J. R. Mohrig, F. P. Parungo, D. E. Plorde and K. Schwarzenbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2675 (1963).

[8] Farn Pwu, Ph. D. Thesis, University of Colorado, 1961 ; Diss. Abstr. , **22**, 2996 (1962).

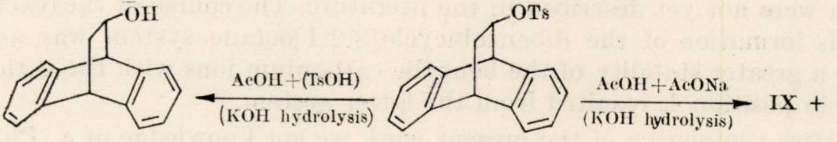
octadiene (XI) was known long before, being synthesized from anthracene and vinyl acetate.[9]



IX XI X

We are reporting in this paper some new observations which establish an analogy with our previous studies,[1] and contribute to elucidate the mechanism of the rearrangements occurring in the investigated bicyclic systems.

At first the tosylate XIII, corresponding to acetate XI was prepared. This compound was subjected to solvolyses analogous to the previously described ones.[1] The formolysis of tosylate XIII in the presence or absence of sodium formate resulted (after alkaline hydrolysis) in the formation of the nonrearranged alcohol XII. As in the case of the dibenzocycloheptatrienyl-methyl tosylate[1] the acetolysis proceeded differently in the presence and in the absence of sodium acetate (in the latter case the free p-toluenesulfonic acid resulting from the reaction was also present):



XII XIII

Several acetolyses of tosylate XIII were carried out in the presence of various amounts of sodium acetate and the contents of IX and X in the reaction product (after alkaline hydrolysis) were determined through IR spectra. It was found that for initial molar ratios sodium acetate : tosylate < 1, the reaction product was essentially unrearranged alcohol XII (94–97%); in sharp contrast, when this ratio was > 1, the reaction proceeded with rearrangement (over 90%) (fig. 1). In this case the reaction product consisted of the two epimers IX and X, whose molar ratios are recorded in figure 2. It has been ascertained by control samples that alcohols IX and X did not undergo epimerization under the conditions in which the alkaline hydrolysis was effected. These alcohols, respectively their acetates, are therefore primary reaction products.

Once established an analogy between the present system and those previously investigated,[1] it was considered as natural to investigate whether the dibenzobicyclo[3.2.1]octane system does not revert to the initial dibenzobicyclo[2.2.2]octane system. To this aim, the alcohols IX respectively X were refluxed for 6 hours in acetic acid containing *p*-toluenesulfonic acid. The sole reaction product obtained after alkaline hydrolysis was the alcohol XII with a bicyclo[2.2.2]octane system. The analogy with the rearrangement undergone by the 1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,3,5-triene-7-ol [1] under the same conditions is therefore complete.

---

[9] K. Alder, H. F. Rickert, *Liebigs Ann. Chem.*, **543**, 1 (1939).

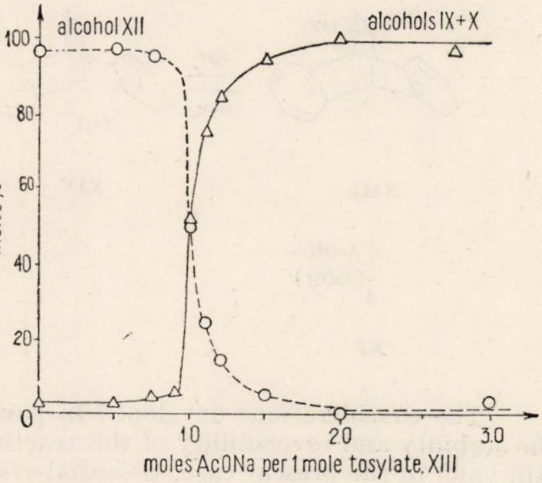


Fig. 1. — Contents of dibenzobicyclo-[2.2.2]octyl alcohol (XII) and dibenzobicyclo[3.2.1]octyl alcohols (sum of IX and X) obtained by the acetolysis of tosylate XIII with various added quantities of sodium acetate.

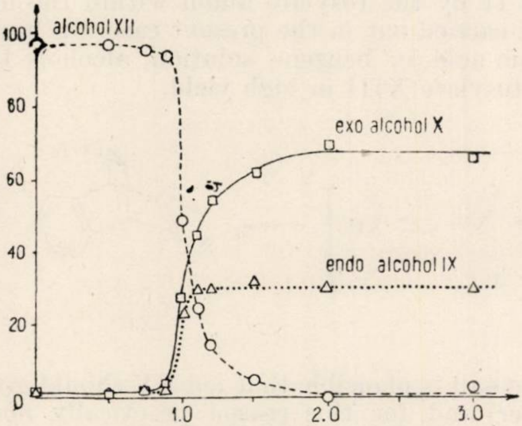
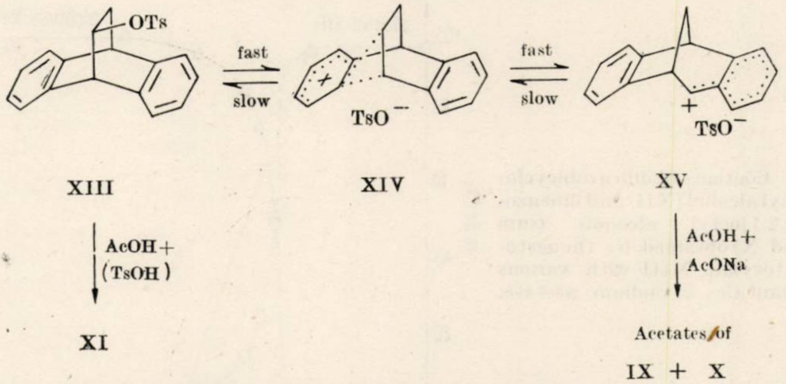
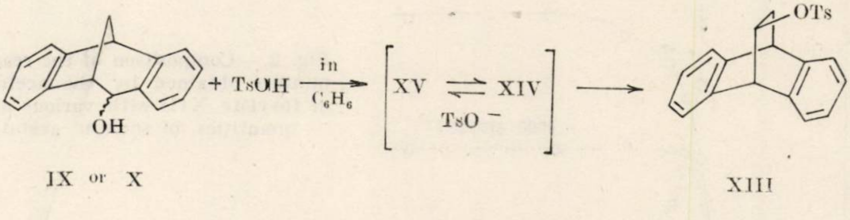


Fig. 2. — Composition of the reaction mixture obtained by the acetolysis of tosylate XIII with various added quantities of sodium acetate.

The above established analogy quite probably extends also to the respective reaction mechanism. The acetolysis of tosylate XIII occurs probably through the intermediate of a carbonium ion XIV, existing in the transition state as an ion pair with the tosylate ion. In this carbonium ion, the electron-deficient centre has a favourable position (β) for the formation of a phenonium ion by conjugation with one of the benzene nuclei.[10] We suggest that the phenonium ion XIV is in equilibrium with a carbonium ion XV whose positive charge is stabilized by benzyl-type conjugation. In acetic acid the following reactions take place :



The considerations developed in part III[1] of this series concerning the stability and reversibility of the reactions of these carbonium ions are still valid in the present case. Essential evidence in favour of the mechanism through two ions (I and II), in equilibrium with each other, was brought by the trapping of ion II by the tosylate anion within the ion pair. This reaction could also be carried out in the present case. On heating with 1 mole *p*-toluenesulfonic acid in benzene solution, alcohols IX and X undergo a conversion to tosylate XIII in high yield.



As in the case reported above, it is plausible that ion XV should give an easily ionizable tosylate (ester) and for this reason practically nonisolable, whereas the more stable tosylate XIII can be separated. In contrast to tosylate IV, the isolation of the tosylate XIII was not possible when the reaction between IX (resp. X) and *p*-toluenesulfonic acid was performed in an acetic acid solution. The only reaction product in this case was acetate XI. This means that the phenonium ion XIV is more stable than II, which seems quite reasonable if one considers that XIV is a secondary, whereas II is a primary carbonium ion. Therefore tosylate XIII undergoes solvolysis at a higher rate than IV.

---

[10] R. Huisgen, E. Rauenbusch, G. Seidl and I. Wimmer, *Liebigs Ann. Chem.*, **671**, 41 (1964).

In the presence of sodium acetate an ionic quadruplet is formed, [1]

$$[(\mathrm{XIV} \rightleftharpoons \mathrm{XV})^{+}\mathrm{TsO}^{-}\mathrm{Na}^{+}\mathrm{AcO}^{-}]$$

and the acetate anion binds itself covalently to the more stable carbonium ion, namely XV, the two epimer acetates of alcohols IX and X being formed.

In search for other cases of reversible rearrangements similar to those reported here, the probability of finding such reactions will be greater in systems where a carbonium ion stabilized by benzyl-type conjugation is in equilibrium with a phenonium ion corresponding (in the same sense as indicated above) to a primary ion.

Acknowledgements. The authors express their thanks to Prof. A. R. Katritzky of Norwich University, England, for the n.m.r. spectra determinations of alcohols IX and X. Thanks are due also to Prof. S. J. Cristol of the University of Colorado for sending unpublished data concerning the structure of alcohol X.

EXPERIMENTAL

Elementary analyses were performed by E. Şliam and V. Daniel. Infrared spectra were determined with a double beam Jena UR-10 spectrophotometer.

Dibenzobicyclo[2.2.2.]*octyl tosylate (XIII)*

To a cooled (0–5°) solution of 5.0 g (22 mmoles) of dibenzobicyclo[2.2.2]octyl alcohol (XII)[9] in pyridine 5.0 g (26 mmoles) of *p*-toluenesulfonyl chloride were added in small portions. The mixture was allowed to stand 12 hours at a low temperature (+4°), then it was poured over crushed ice. The precipitated product, at first a sticky mass, crystallized on several washings with water. The crude yield was 8 g (92 %) tosylate XIII; after recrystallization from ethanol, m.p. 125–126°.

$C_{23}H_{20}O_3S$ (376.2) *Calcd.* C, 73.37; H, 5.30; S, 8.52. *Found* C, 73.60; H, 5.26; S, 7.27

IR spectrum (CCl_4; cm^{-1}): 856 s, 916 s, 934 s, 943 vs, 1009 m, 1100 m, 1179 vs, 1190 vs, 1378 s, 1463 m, 2860 w, 2958 m, 3028 m, 3050 m, 3075 m.

Formolysis of dibenzobicyclo[2.2.2.]*octyl tosylate (XIII)*

A solution of 1.0 g (26 mmoles) of tosylate XIII in 20 ml of 90 % formic acid containing 0.30 g (44 mmoles) of sodium formate was refluxed for 24 hours. Formic acid was then removed in vacuum, the residue was dissolved in ether and the ether solution was washed with 5 % sodium carbonate solution and water. After solvent removal the residue was hydrolysed by refluxing it for 1.5 hours with a solution of 2 g KOH in 25 ml methyl alcohol. The reaction mixture worked up in the usual manner yielded 0.56 g (95 %) of alcohol XII m.p. 138°. The mixed melting point with an authentic sample of XII[9] (m.p. 140°) showed no depression. The IR spectra were identical too.

IR spectrum (CS_2 and CCl_4; cm^{-1}): 555 s, 746 s, 753 vs, 1035 s, 1049 s, 1092 m, 1166 m, 1396 m, 1463 m, 2955 m, 3026 m, 3073 m, 3588 m, 3623 w.

In determining the concentration of alcohol XII in the mixture containing also its isomers the 555 cm^{-1} band was used.

Acetolysis of dibenzobicyclo[2.2.2.]octyl tosylate (XIII)

Analytical method. 1.0 g (26 mmoles) of tosylate XIII was dissolved in 15 ml acetic acid (of 99 % purity) and heated under reflux for 24 hours. It was then worked up and saponified by alkali as in the above described formolysis and 0.56 g of raw dry product of m.p. 138° was obtained, in whose composition — as resulting from the IR spectral analysis — the alcohol XII entered predominantly.

Nine other acetolyses were carried out in the same way, with various amounts of added sodium acetate. Compositions of the reaction mixtures determined by IR spectra are given in Table 1 (errors have been appreciated as $\pm$ 1.5 %).

Preparative method. Following the above indications the acetolysis of tosylate XIII was carried out in the presence of sodium acetate (2 moles acetate per mole tosylate). After alkaline hydrolysis, from the mixture of both alcohols IX and X, the *exo* alcohol X, m.p. 118°, was isolated by a two fold recrystallization from cyclohexane. The cyclohexane solution was evaporated and the crystalline residue was oxidized with chromic anhydride in pyridine. The resulting ketone m.p. 113° (lit. [8] m.p. 112—113°) on reduction with 5 % Pd/C in ethanol solution was converted quantitatively to the *endo* alcohol IX, m.p. 145°.

2:3,6:7-Dibenzobicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene-4-exo-ol (*X*), m.p. 118°.

$C_{16}H_{14}O$ (222.1) *Calcd.* C, 86.45 ; H, 6.34. *Found* C, 86.35 ; H, 6.50.

IR spectrum (CS_2 and CCl_4 ; cm^{-1}) : 561 s, 581 s, 598 m, 732 m, 746 vs, 752 vs, 766 vs, 1009 vs, 1029 s, 1046 m, 1455 s, 1471 s, 1485 m, 2874 m, 2950 vs, 3023 m, 3097 m, 3073 m, 3615 s.

The 1009 cm^{-1} band was used for the determination of alcohol X concentration in the mixture containing its isomers.

The n.m.r. spectrum of alcohol X (m.p. 118°) confirmed the *exo* configuration of the OH group and the identity with the compound of the same structure of Prof. Cristol.

Table 1

Acetolysis of dibenzobicyclo[2.2.2]octyl tosylate (XIII)*)

Experiment No	Moles AcONa per 1 mole tosylate XIII	Reaction products		
		Alcohol XII %	Alcohol X (*exo*) m.p. 118° %	Alcohol IX (*endo*) m.p. 145° %
1	0	97	2	1
2	0.5	97	1	2
3	0.75	95.5	2	2.5
4	0.90	94.0	4.5	1.5
5	1.00	49	28	23
6	1.10	25	45	30
7	1.20	15	55	30
8	1.50	5.5	62.5	32
9	2.00	0	70.0	30
10	3.00	3.5	66.5	30

*) errors in method $\pm$ 1.5%

2:3,6:7-Dibenzobicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene-4-endo-ol (IX), m.p. 145°.

$C_{16}H_{14}O$ (222.1) *Calcd.* C, 86.45 ; H, 6.34. *Found.* C, 86.15 ; H, 6.45.

IR spectrum (CS_2 and CCl_4 ; cm^{-1}) : 575 s, 597 s, 707 s, 747 vs, 756 vs, 771 m, 1022 vs, 1033 vs, 1048 vs, 1383 s, 1452 s, 1470 s, 2870 m, 2949 vs, 3022 m, 3072 m, 3583 s.

In determining the alcohol IX concentration in the mixture with its isomers the 707 cm^{-1} band was used.

The pure alcohols IX and X did not undergo any modification of their IR spectra on being heated under reflux with potassium hydroxide in methanol, under conditions similar to those used for hydrolysis on preparative purpose.

By oxidation with chromic anhydride in pyridine alcohols IX and X gave the same ketone, 2:3,6:7-dibenzobicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-4-one, m.p. 113° ; *dinitrophenyl-hydrazone* : m.p. 264° ; *oxime* : m.p. 230°.

Rearrangement of alcohols IX and X to alcohol XII

A solution of 0.2 g (0.9 mmoles) of alcohol IX or alcohol X and 0.2 g (1 mmoles) *p*-toluenesulfonic acid monohydrate in 4 ml of glacial acetic acid was refluxed for 6 hours. It was then neutralized with solid sodium carbonate and water, extracted with ether, the solvent was removed in vacuum and saponification was carried out with potassium hydroxide (0.2 g) in methanol (4 ml). The reaction mixture was worked up in the usual way and a raw product with m.p. 138° was obtained, which, as shown by IR spectral analysis, contained practically only alcohol XII.

Tosylate XIII from alcohols IX and X

A solution of 0.1 g (0.45 mmoles) of alcohol IX or alcohol X and 0.1 g (0.5 mmoles) of *p*-toluenesulfonic acid monohydrate in 10 ml anhydrous benzene was refluxed for one hour. The reaction product was poured into water and the benzene layer was separated. The water layer was further extracted twice with benzene and the joined benzene extracts were washed with a 10 % sodium carbonate solution, then with water and finally dried on magnesium sulfate. After solvent removal in vacuum a white crystalline product of m.p. 120–122° was obtained. The mixed m.p. with tosylate XIII showed no depression. IR spectrum was identical to that of tosylate XIII.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 185–192 (1965)

SYNTHESES OF TRICYCLIC KETONES CONTAINING A CYCLOPROPANE RING

VIORICA IOAN, MARGARETA POPOVICI, ELENA MOŞANU, M. ELIAN and C. D. NENITZESCU

Institute of Organic Chemistry of the Academy of the R.P.R. Bucharest

Received November 17, 1964

By intramolecular condensation of 3-cyclohexenyl- respectively 4-cycloheptenyl-diazomethyl-ketone, tricyclo[2.2.2.0^{2,6}] octan-3-one (III) and tricyclo [3.3.1.0^{4,6}] nonan-9-one (VI) have been prepared. Properties and reactions of these compounds are given.

The bicyclic systems of the norbornane and bicyclo [2.2.2] octane have become easily accessible owing to the simple method of diene synthesis, discovered about four decades ago by Diels and Alder. Consequently many derivatives of these systems are known, and the investigation of their properties led to important discoveries for the theory of chemical reactions. More difficultly accessible and hence much less studied are the tricycloalcane systems. It seemed therefore interesting to investigate new ways of obtaining more easily compounds of this class.

Such a path seemed to be the intramolecular application of a reaction discovered by Šorm and coll., [1] namely the intermolecular reaction of α-diazoketones with olefines. By applying this reaction to unsaturated diazoketones, namely by thermal or photochemical decomposition of α-diazoketones with double bonds in favourable positions, the synthesis of some tricyclic ketones containing a cyclopropane ring seemed easy to perform. Our investigations have entirely confirmed this hypothesis. A series of synthetical works based on the same ideas [2,3,4] have appeared lately. Therefore we decided to publish the obtained results as far as they do not superpose to those of the cited authors. [2,3,4]

In the present paper the synthesis of two tricyclic ketones difficultly obtainable or inaccessible by other ways are described. The diazoketones necessary to these syntheses can be very easily obtained from acid chlorides and diazomethane, using an old method of Arndt and Eistert.

---

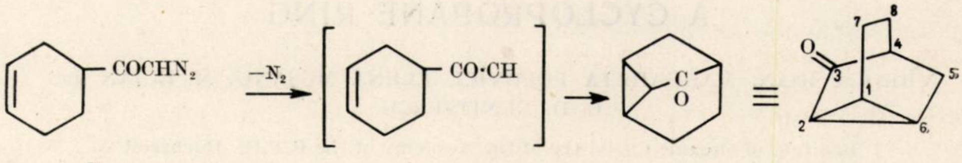
[1] J. Novák, J. Ratuský, V. Šneberk and F. Šorm, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **22**, 1836 (1957); J. Ratuský and F. Šorm, *ibid.*, **23**, 467 (1958); J. Novák and F. Šorm, *ibid.*, **23**, 1126 (1958).

[2] G. Stork and J. Ficini, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4678 (1961).

[3] S. Masamune, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 735 (1964).

[4] A. Small, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2091 (1964).

The 3-cyclohexenyl-diazomethyl-ketone (I) was decomposed in a dilute solution of refluxing cyclohexane in the presence of cuprous chloride. By intramolecular addition of α-ketocarbene II, generated under these conditions, the tricyclic ketone III was obtained in 53% yield.

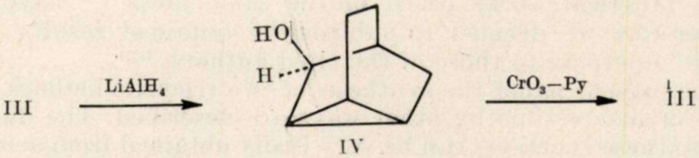


I II III

The tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]octan-3-one (III) is a waxy solid with low melting point and is difficult to obtain in a perfectly anhydrous form. The water traces were detected in the IR spectra and could be made to disappear if the sample had been dried in vacuum and handled in a perfectly dry atmosphere. Ketone III showed saturation towards bromine in carbon tetrachloride. In NMR spectrum*) no signal of olefine protones can be observed, but only signals of methylene groups and tertiary protones. The UV spectrum shows two maxima, a very intense one at λ_{max}^{EtOH} 208 mμ and another at λ_{max}^{EtOH} 280 mμ (log ε 1.78), which indicate the presence of a cyclopropane ring conjugated with the carbonyl group.[5,6,7] The IR spectrum shows bands at 3025 and 3045 cm^{-1} characteristic of a three-membered ring. The shift of the carbonyl absorption to 1735 cm^{-1} from 1745 cm^{-1} (five-membered ring ketone) is due to conjugation with the cyclopropane ring.

The tricyclic ketone III is identical by its properties and derivatives to that prepared by N. A. LeBel and coll.[8,9] by oxidation of the tricyclo-[2.2.2.0^{2,6}]octan-3-ol, obtained by solvolytic reactions with bicyclo-[2.2.2] octane derivatives.

By reduction of ketone III with lithium-aluminium hydride, alcohol IV was obtained which corresponds by its melting point and IR spectrum to the *exo*-tricyclo [2.2.2.0^{2,6}] octan-3-ol.[9] By oxidizing alcohol IV with chromium trioxide-pyridine complex, the initial ketone III is reobtained.



IV

---

*) The NMR spectrum was performed by Dr. C. G. Kreiter from the "Institut für anorganische Chemie" of the München University, to whom we express our thanks.

[5] R. H. Eastman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 4115 (1954); R. H. Eastman and S. K. Freeman, *ibid.*, **77**, 6642 (1955).

[6] E. M. Kosower, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 3253, 3261 (1958).

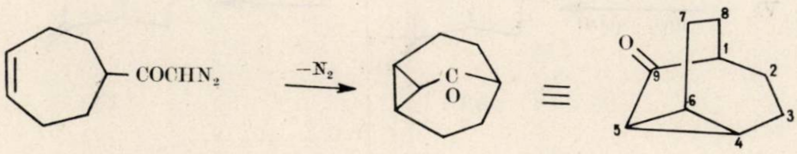
[7] O. E. Edwards and M. Lesage, *Chem.* Ind., **1960**, 1107.

[8] N. A. LeBel, J. E. Huber and L. H. Zalkow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2226 (1962).

[9] N. A. LeBel and J. E. Huber, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3193 (1963).

In another series of experiments the 4-cycloheptene-carboxylic acid was prepared, following the method of G. Stork and coll.,[10] but 1-cyclopentenyl-piperidine was used instead of 1-cyclopentenyl-pyrollidine. The acid obtained by us melts at 75.5° as compared to 65—67° as indicated by Stork. Taking into account the difference between the above melting points further evidence was needed to ascertain the structure of our product as being the 4-cycloheptene-carboxylic acid. On this purpose the amide obtained from our hydrogenated acid was compared and found identical to an authentic sample of cycloheptane carboxamide.[11] On the other hand the cyclohepten-4-yl-methanol obtained by reduction of our acid was converted to its brosylate and compared to that described by G. LeNy.[12]

4-Cycloheptenyl-diazomethyl-ketone (V), cyclized in the above described conditions for I leads with a 50% yield to the tricyclic ketone VI:

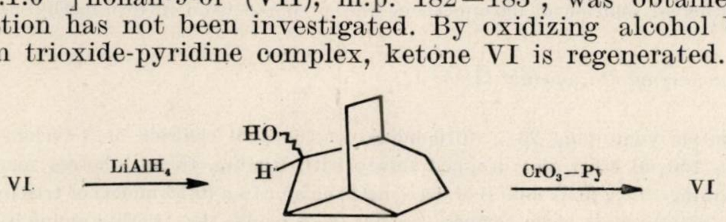


V VI

Tricyclo $[3.3.1.0^{4,6}]$nonan-9-one (VI) forms white, volatile crystals, m.p. 109—110°. The UV spectrum is similar to that of ketone III (λ_{max}^{EtOH} 208 mμ; 275 mμ (log ε 1.58)). Its infrared spectrum showed a carbonyl band at 1705 cm^{-1} as compared to 1715 cm^{-1} (the normal absorption in the six-membered ketones); this shift may be explained, as in the case of ketone III, by conjugation with the cyclopropane ring.

Ketone VI is the tetrahydro derivative of tricyclo$[3.3.1.0^{4,6}]$nona-2,7-dien-9-one (barbaralone),[13] obtained in a similar way from cycloheptatriene-7-carboxylic acid.[14]

By reduction of ketone VI with lithium-aluminium hydride, tricyclo$[3.3.1.0^{4,6}]$nonan-9-ol (VII), m.p. 182—183°, was obtained, whose configuration has not been investigated. By oxidizing alcohol VII with chromium trioxide-pyridine complex, ketone VI is regenerated.



VII

On catalytical hydrogenation of ketone VI two moles of hydrogen are absorbed, which means that, beside the ketonic group reduction a hydrogenolytical opening of the cyclopropane ring occurs also. As two of the three C—C bonds of this cycle are equivalent, the ring opening may take place generally in two different positions. It has been proved, as follows that the cyclopropane ring opens between $C_4—C_5$ (equivalent to $C_5—C_6$) and that the hydrogenation product is the bicyclononane VIII. By oxidizing alcohol VIII with chromium trioxide in pyridine a ketone is obtained, which proved to be identical to bicyclo[3.2.2]nonan-6-one (IX) obtained by K. Alder and coll.,[15] by ozonising the enolacetate of 6-formyl-bicyclo[3.2.2]-nonane.

---

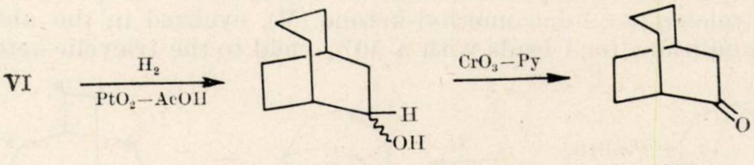
[10] G. Stork and H. K. Landesman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5129 (1956).

[11] E. Buchner and A. Jacobi, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **31**, 2004 (1898).

[12] G. LeNy, *Compt. rend.*, **251**, 1526 (1960).

[13] J. B. Lambert, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1901.

[14] W. v. E. Doering and W. R. Roth, *Angew. Chem.*, **75**, 27 (1963).



VIII IX

EXPERIMENTAL

Melting points are uncorrected. The elementary analyses were performed by E. Şliam and V. Daniel. UV spectra were determined with CF4-Optica Milan and Zeiss VS1 spectrophotometers and IR spectra with a double-beam UR-10 Jena spectrophotometer.

Tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]octan-3-one (III)

Starting materials. The 3-cyclohexene-carboxylic acid was obtained by alkaline hydrolysis of the nitrile [16]; b.p. 104—105°/8 mm. The acid chloride was prepared in ethereal solution with thionyl chloride ; b.p. 84—85°/20 mm (lit.[16] b.p. 96—97°/30 mm).

The ethereal solution of diazomethane was prepared from nitroso-methyl-urea. [17]

3-Cyclohexenyl-diazomethyl-ketone (I)

A solution containing 23 g (0.16 moles) of the acid chloride of 3-cyclohexene-carboxylic acid in 100 ml ether was dropped slowly with stirring, to an ethereal solution cooled at —5° containing 13.5 g (0.32 moles) of diazomethane and 16 g (0.16 moles) of triethyl amine. [18] Stirring was continued at room temperature for 2—3 hours, the triethyl amine hydrochloride was filtered in dry atmosphere and the ether was evaporated on the water pump vacuum. The residue (25 g), a yellow liquid containing 80—85% of diazoketone I, determined by measuring the nitrogen volume evolved by acidulation, was used as such without further purification.

---

[15] K. ALDER, S. HARTUNG and G. HAUSMANN, *Chem. Ber.*, **89**, 1972 (1956).

[16] E. D. BERGMANN and D. F. HERMAN, *J. Appl. Chem. (London)*, **3**, 42 (1953).

[17] F. ARNDT, ,,Org. Syntheses", coll. vol. **2**, John Wiley, 1943, p. 165.

[18] M. S. NEWMAN and P. BEAL, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1506 (1949).

Ring formation reaction

A solution containing 25 g of 3-cyclohexenyl-diazomethyl-ketone (80 % purity ; 20 g = 0.133 moles) in 300 ml of cyclohexane was dropped slowly with stirring to a suspension of 1.5 g of cuprous chloride in 200 ml of cyclohexane, under reflux, which was continued for another two hours. The cyclohexane solution was filtered, washed with 5 % Na_2CO_3 solution and again with conc. NaCl solution, dried on Na_2SO_4, the cyclohexane distilled off on a distillation column at ordinary pressure and traces were removed in vacuum. The residue (16 g) was steam-distilled. The distillate, saturated with NaCl, was extracted with ether, dried on Na_2SO_4, and after ether removal, vacuum distilled : 10 g, b.p. 70—74°/3 mm were obtained. The gas-chromatographic analysis indicated a content of 87 % tricyclic ketone III, together with 17 % of 3-cyclohexenyl-chloromethyl-ketone (as compared to an authentic sample ; see below) ; the chromatographic yield of the ring formation reaction was 53.7 %. By fractional distillation the pure product was obtained only with great losses.

Purification. A solution containing 28 g of ketone III (from the first distillation with a content of 4.8 g (0.03 moles) of chlorinated ketone) and 3 g (0.04 moles) of thiourea in 15 ml of ethanol have been refluxed for 3 hours. After treatment with an excess of dil. HCl, the mixture was extracted with ether, washed with water and dried on $CaCl_2$. The residue was steam-distilled, saturated with NaCl, extracted with ether and dried on Na_2SO_4, 17 g of *tricyclo [2.2.2.0^{2,6}] octan-3-one (III)* (b.p. 67—69°/3 mm) being obtained, with a chromatographical purity of 96 % (yield of the purification reaction 73 % ; total yield of the ring formation and purification reaction 37 %).

Ketone III was converted to its semicarbazone and liberated by steam distillation from a 10 % oxalic acid solution. It crystallizes only on cooling and contains traces of water detected in the IR spectrum.

$C_8H_{10}O$ (122.2) *Calcd.* C, 78.65 ; H, 8.25. *Found* C, 78.16 ; H, 8.36.

The IR spectrum (CS_2 and CCl_4 solution ; cm^{-1}) : 456 m, 741 m, 805 m, 861 m, 918 m, 946 m, 1195 m, 1295 m, 1304 m, 1325 m, 1735 vs, 2875 s, 2912 m, 2947 s, 2975 m, 3025 w, 3045 w, 3070 w.

Semicarbazone, m.p. 188.5—189° (from methanol) (lit.[8,9] m.p. 187.5—188.1°).

$C_9H_{13}N_3O$ (179.2) *Calcd.* C, 60.31 ; H, 7.31 ; N, 23.45.
Found C, 60.39 ; H, 7.47 ; N, 23.29.

Oxime, m.p. 95° (from petroleum ether b.p. 60—70°).

$C_8H_{11}NO$ (137.2) *Calcd.* C, 70.04 ; H, 8.08 ; N, 10.21.
Found C, 70.15 ; H, 8.22 ; N, 9.94.

The acid solution, left from the ketone purification with thiourea on alkalization afforded 4 g (yield 72 %) of 2-amino-4-cyclohex-3-enyl-thiazole ; m.p. 123° (from 50 % ethanol) ; mixed m.p. without depression with an authentic sample (see below).

3-Cyclohexenyl-chloromethyl-ketone. 3-Cyclohexenyl-diazomethyl-ketone (6 g) was dropped with stirring and cooling in 30 ml of anhydrous ethyl ether saturated with HCl. After standing two hours at room temperature, the mixture was diluted with cold water, the ether washed with 5 % Na_2CO_3 sol., then with water and dried on Na_2SO_4 : 5 g of 3-cyclohexenyl-chloromethylketone, b.p. 86—87°/3 mm (yield 83 %), chromatographically pure were obtained, identical chromatographically to the by-product of the ring formation reaction (see above).

2-Amino-4-cyclohex-3-enyl-thiazole. A solution containing 2.3 g (0.015 moles) of 3-cyclohexenyl-chloromethyl-ketone and 1.5 g (0.02 moles) of thiourea in 10 ml of 95 % ethanol was refluxed for 3 hours. Most of the alcohol was distilled off and the residue dissolved in a minimum quantity of water and alkalized with 10% NaOH afforded 2 g of 2-amino-4-cyclohex-3-enyl-thiazole, m.p. 123—124° (yield 74%); m.p. 123.5—124° (from 50% ethanol).

$C_9H_{12}N_2S$ (180.3) *Calcd.* C, 59.96; H, 6.71; N, 15.54; S, 17.79.
Found C, 60.17; H, 7.02; N, 15.65; S, 17.20.

Tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]octan-3-ol (IV)

A solution containing 2 g (0.016 moles) of tricyclo [2.2.2.0^{2,6}] octan-3-one (III) in 10 ml of anhydrous ether was added dropwise at room temperature and with stirring, to 1.5 g (0.04 moles) lithium-aluminium hydride in 50 ml of ether. After refluxing for one hour, the reaction mixture was decomposed with wet ether and 5% NaOH and 2.0 g of *tricyclo [2.2.2.0^{2,6}] octan-3-ol* (*IV*) (m.p. 148—152°) were obtained; after two recrystallisations from petroleum ether (b.p. 60—70°), m.p. 156—157° (sealed tube). The substance has a characteristic smell of camphor. A small sample was sublimed for analysis, m.p. 158—159° (sealed tube) (lit.[9] m.p. 156.5—158.2 for *exo* alcohol). IR spectrum identical to that given in lit. [9]

$C_8H_{12}O$ (124.2) *Calcd.* C, 77.38; H, 9.74. *Found* C, 77.08; H, 9.81.

The residue from the first recrystallization was sublimed, m.p. 158—159°; mixed m.p. without depression and IR spectrum identical to that of the alcohol from the first precipitation.

By oxidizing the alcohol with chromium trioxide-pyridine complex, a ketone was obtained (yield 50%) identical (IR spectrum) to the initial tricyclo[2.2.2.0^{2,6}] octan-3-one.

Tricyclo[3.3.1.0^{4,6}]nonan-9-one (VI)

4-Cycloheptene-carboxylic acid

1-Cyclopentenyl-piperidine. From 42 g (0.5 moles) of cyclopentanone and 46.7 g (0.55 moles) of anhydrous piperidine in 100 ml of toluene in the presence of *p*-toluenesulfonic acid, [19,20] 58—60 g (yield 76—80%) of enamine, b.p. 96—98°/10 mm were obtained.

2-Piperidinyl-bicyclo[3.2.1]octan-8-one. From 114 g (0.75 moles) of 1-cyclopentenyl) piperidine and 42 g (0.75 moles) of freshly distilled acrolein in 50 ml of anhydrous dioxan, ice-cooled, 78—94 g (yield 50—60%) of 2-piperidinyl-bicyclo[3.2.1]octan-8-one, b.p. 145—150°/1 mm, were obtained. The *methiodide* obtained by treating with methyl iodide (10% molar excess) and heating on the water bath 1$^1/_2$ hour and vacuum distillation of CH_3J in excess, was used directly in the hydrolysis reaction.

Methiodide hydrolysis. The crude methiodide, obtained from 88 g (0.42 moles) of 2-piperidinyl-bicyclo[3.2.1]octan-8-one, was dissolved in 15% KOH aqueous solution prepared from 118 g (2.1 moles) of KOH. The insoluble impurities were extracted with methylene chloride and the alkaline solution was heated on water bath with stirring for 8—10 hours. After extraction with ether (for the removal of the resinous material formed) and acidification with dilute hydrochloric acid, 32.5—35.5 g of *4-cycloheptene-carboxylic acid* were obtained. For purification the acid was dissolved in ethyl ether, the ether solution washed with water, shaken with charcoal and dried on Na_2SO_4; residue: 26 g of pure acid, m.p. 73—74°; yield 44% (calculated on the initial amino-ketone). For analysis, recrystallization from 50% ethanol, m.p. 75.5° (lit.[10] m.p. 65—67°).

$C_8H_{12}O_2$ (140.2) *Calcd.* C, 68.55; H, 8.63. *Found* C, 68.40; H, 8.82.

---

[19] M. E. Kuehne, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5400 (1959).

[20] S. Hünig, E. Benzing and E. Lücke, *Chem. Ber.*, **90**, 2833 (1957).

The amide of the saturated acid (obtained by catalytical hydrogenation of the 4-cycloheptene-carboxylic acid) m.p. 194.5–195°. Mixed m.p. without depression and IR spectrum identical to that of authentic cycloheptane carboxamide. [11]

p-Bromo-benzenesulfonate of the cyclohept-4-enyl-methanol, obtained by reduction of the acid with lithium-aluminium hydride, m.p. 55° (lit. [12] m.p. 53.5–55°).

Acid chloride of the 4-cycloheptene-carboxylic acid. A solution of 20 g (0.143 moles) of 4-cycloheptene-carboxylic acid and 20 ml (33 g; 0.28 moles) of thionyl chloride in 120 ml anhydrous ethyl ether to which one drop of pyridine was added [21] was refluxed for 6 hours. After removal of the excess of thionyl chloride in vacuum, 20.5 g (yield 90 %) of acid chloride was obtained, b.p. 97–99°/25 mm.

4-Cycloheptene carboxamide, m.p. 126° (from ethanol).

$C_8H_{13}NO$ (139.2) *Calcd.* C, 69.03; H, 9.41; N, 10.06.
Found C, 69.01; H, 9.49; N, 10.39.

4-Cycloheptenyl-diazomethyl-ketone (V)

The diazoketone V was prepared following the method indicated for 3-cyclohexenyl-diazomethyl-ketone and was used directly in the ring formation reaction without any purification.

Ring formation reaction

4-Cycloheptenyl-diazomethyl-ketone (V) (16.5 g) of 95 % purity (prepared from 15.8 g (0.1 moles) of acid chloride) in 250 ml of cyclohexane were added dropwise to 1.5 g of cuprous chloride in 200 ml of cyclohexane under reflux. The refluxing was still continued for two hours and then indications given at the tricyclic ketone III were followed. Residue from ether 9.5 g, m.p. 99–102° (yield 70 % calculated on the acid chloride). Recrystallisation from petroleum ether (b.p. 60–70°) afforded 7 g (51 %) of *tricyclo[3.3.1.$0^{4,6}$]nonan-9-one (VI)* white crystals m.p. 108–109°, light volatile. A sample sublimed for analysis m.p. 109–110° (sealed tube).

$C_9H_{12}O$ (136.2) *Calcd.* C, 79.37; H, 8.88. *Found* C, 79.40; H, 9.19.

The IR spectrum (CS_2 and CCl_4 solution; cm^{-1}): 452 m, 730 m, 850 m, 911 m, 1027 m, 1073 m, 1241 m, 1342 m, 1360 m, 1455 m, 1705 vs, 2870 s, 2895 m, 2942 s, 3021 m.

In another ring formation experiment 12 g of diazoketone V in 500 ml of cyclohexane and 2 g of cuprous chloride were refluxed with stirring for 8 hours, 2 g of cuprous chloride were still added and the refluxing continued for another 4 hours. After the usual working up 4.1 g of pure ketone VI were obtained (yield 47 %).

Semicarbazone, m.p. 208° (from methanol).

$C_{10}H_{15}N_3O$ (193.2) *Calcd.* C, 62.15; H, 7.82; N, 21.75.
Found C, 62.42; H, 8.03; N, 21.36.

Oxime, m.p. 170–171° (from 70 % ethanol).

$C_9H_{13}NO$ (151.2) *Calcd.* C, 71.49; H, 8.67; N, 9.26.
Found C, 71.51; H, 8.64; N, 9.08.

Tricyclo[3.3.1.$0^{4,6}$]nonan-9-ol (VII)

Tricyclo[3.3.1.$0^{4,6}$]nonan-9-one (VI) (1 g; 7.3 mmoles) was reduced with lithium-aluminium hydride in ethyl ether as indicated for ketone III. Yield 0.97 g (97 %) of *tricyclo[3.3.1.$0^{4,6}$]-nonan-9-ol (VII)* m.p. 158–166°. By recrystallization from petroleum ether (b.p. 60–70°)

---

[21] W. E. Bachmann and A. L. Wilds, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 2084 (1940).

m.p. 182—183° (sealed tube), light volatile crystals with smell of camphor. Sublimed for analysis m.p. 183—184° (sealed tube).

$C_9H_{14}O$ (138.2) *Calcd.* C, 78.21 ; H, 10.21. *Found* C, 78.14 ; H, 10.35.

The IR spectrum (CS_2 and CCl_4 solution ; cm^{-1}) : 750 m, 1006 s, 1025 s, 1040 m, 1054 s, 1202 m, 1215 m, 1390 m, 1459 m, 1476 m, 2867 s, 2895 s, 2935 s, 3020 m, 3628 m.

The sublimed residue from the first recrystallization m.p. 182—183°. Mixed m.p. without depression and IR spectrum identical to that of the alcohol from the first precipitation.

By oxidizing the alcohol with chromium trioxide-pyridine complex a ketone m.p. 104—105° (crude) yield 72%, was obtained. On sublimation m.p. 109—110° identical (mixed m.p. and IR spectrum) to the initial ketone VI.

Bicyclo[3.2.2]nonan-6-ol (VIII)

Ketone VI (1.22 g ; 8.9 mmoles) in 10 ml of glacial acetic acid was hydrogenated in the presence of 0.16 g PtO_2 at atmospheric pressure and 510 ml of hydrogen were easily absorbed (theoretical volume 430 ml). After filtering off the catalyst, the reaction mixture was diluted with water and extracted with methylene chloride. The organic layer was washed with 5% Na_2CO_3 solution and water and dried on $MgSO_4$; residue 0.95 g, m.p. 168—173° (sealed tube) light volatile and strong smell of camphor. In the IR spectrum of the crude product traces of the acetoxi-derivative and of the corresponding hydrocarbon have been recognised. Purification by sublimation leads to 0.45 g (yield 36%) of *bicyclo[3.2.2]nonan-6-ol (VIII)* m.p. 191—192° (sealed tube).

$C_9H_{16}O$ (140.2) *Calcd.* C, 77.08 ; H, 11.50. *Found* C, 77.26 ; H, 11.67.

The IR spectrum (CCl_4 solution ; cm^{-1}) : 1008 s, 1046 s, 1060 s, 1455 s, 2865 vs, 2930 vs, 3625 m.

Bicyclo[3.2.2]nonan-6-one (IX)

A solution of 0.42 g (3 mmoles) of alcohol VIII in 5 ml of pyridine was dropped with stirring at 0° into a chromic complex prepared from 0.9 g (9 mmoles) of CrO_3 and 10 ml of pyridine. Stirring was continued for another two hours at room temperature and the reaction mixture was left overnight. After dilution with cold water, it was steam-distilled. The distillate saturated with NaCl was extracted with ether, washed with 5% HCl to remove pyridine, then with NaCl solution and dried on $MgSO_4$. The residue, 0.36 g (yield 40%), m.p. 165—168° (sealed tube) was purified by sublimation, when *bicyclo[3.2.2]nonan-6-one* (*IX*), m.p. 169—170° (sealed tube) (lit.[15] m.p. 170°) was obtained.

$C_9H_{14}O$ (138.2) *Calcd.* C, 78.21 ; H, 10.21. *Found* C, 78.03 ; H, 10.30.

The IR spectrum (CCl_4 solution ; cm^{-1}) : 1033 m, 1120 s, 1195 m, 1233 m, 1243 m, 1353 m, 1408 m, 1456 s, 1713 vs, 2860 vs, 2870 vs, 2936 vs.

Semicarbazone, m.p. 210° (from methanol) (lit.[15] m.p. 210°).

$C_{10}H_{17}N_3O$ (195.3) *Calcd.* C, 61.51 ; H, 8.78 ; N, 21.52.
Found C, 61.69 ; H, 9.06 ; N, 21.56.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 193–207 (1965)

LES COBALTI-MOLYBDATES

ÉTUDE POLAROGRAPHIQUE ET CHROMATOGRAPHIQUE *)

AL. DUCA et T. BUDIU

Institut de Chimie de l'Académie de la R.P.R. Filiale de Cluj
Str. Donath 59–65

Reçu le 25 juillet 1964

On a fait une étude, en particulier polarographique (et radiopolarographique) et chromatographique (respectivement radiochromatographique) sur papier, des cobalti-molybdates, en solution aqueuse. Les déterminations ont révélé la possibilité d'identifier et de séparer les cobalti-molybdates au rapport Mo : Co = 6 (I) et Mo : Co = 5 (II), de même que le comportement différent de ceux-ci par rapport aux hétéropolycombinaisons (h.p.c.) analogues avec du tungstène (V et VI). La différence de comportement répond à une différence structurale. A leur tour, les combinaisons (I, II, V et VI) se comportent autrement que les h.p.c. au rapport Me : R = 12 (VII) (Me = Mo, W, etc. ; R = B, Si, P, etc. ; Cu, Zn, Co^{2+}, Co^{3+}, Ge^{4+}, etc.). On a interprété le changement de la valence de l'acide II par rapport au sel d'ammonium, le changement de la couleur avec le temps, on a précisé le domaine de stabilité en fonction du pH et on discute le problème de la réduction du cobalt des cobalti-molybdates.

Les cobalti-molybdates ont été obtenus dès 1906, [1] mais des études systématiques n'ont été entamées qu'en 1948 (susceptibilité magnétique, [2] certaines déterminations structurales,[3,4] spectres d'absorption, [5] échange isotopique, [6] etc.).

Ce sont L. Baker et coll. [3,4] qui ont obtenu pour la première fois l'acide libre (I), qu'ils formulent de la manière suivante : $[(Co^{3+}O_6 \cdot Mo_6O_{15})_n]^{3n-}$. Dans cette formulation on voit que Co^{3+} est hexacoordonné, l'anion est un polymère et sa valence est trois.

---

*) Communication présentée au Ier Congrès Républicain de Chimie à Jassy (28–31 mai 1964).

[1] C. Friedheim et F. Keller, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **39**, 4301 (1906).

[2] P. Rây, A. Bhaduri et B. Sarma, *J. Indian Chem. Soc.*, **25**, 51 (1948).

[3] L. C. W. Baker, B. Loev et Th. P. McCutcheon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2374 (1950).

[4] L. C. W. Baker et G. Foster, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2136 (1955).

[5] Y. Shimura, Hisao Ito et R. Tschuchida, *J. Chem. Soc. Japan*, **75**, 560 (1954).

[6] R. Ripan, Gh. Marcu et I. Haiduc, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **1960**, 71.

Par analogie avec le schéma donné pour les chromo-molybdates,[7] la formulation des cobalti-molybdates peut s'écrire :

(1) $6\,[MoO_6\,Mo_6\,O_{18}]^{6-} + 7n\,Co^{3+} + 3n\,H_2O \longrightarrow {}_7[(Co\,O_6 . Mo_6\,O_{15})_n]^{3n-} + 6n\,H^+$.

Suivant ce schéma, on admet la stabilité de l'heptamolybdate en solution et son passage à l'hexamolybdate en présence des ions métalliques (dans le cas présent Co^{3+}). Les hexamolybdates des métaux trivalents ont une stabilité beaucoup plus grande que l'hepta- respectivement l'hexamolybdate de même concentration (pH = 4,5—5,5).

C'est pour compléter certaines données sur les hétéropolycombinaisons (h.p.c.) et sur les hétéropolyacides (h.p.a.) en solution aqueuse que nous avons entrepris la présente étude polarographique et chromatographique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. *La synthèse et l'analyse des cobalti-molybdates*

Les cobalti-molybdates et les acides correspondants ont été synthétisés et purifiés suivant les données connues [1,3,4] avec quelques modifications. Au lieu de l'acétate de cobalt, on a travaillé avec du nitrate de cobalt, et l'oxydation a été faite avec de l'eau oxygénée.

Suivant les résultats analytiques, les combinaisons (I et II) correspondent aux rapports :

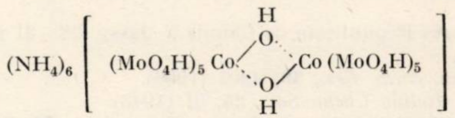
$$\left.\begin{array}{l} 3NH_4 : 1Co^{3+} : 6Mo \\ 3H^+ : 1Co^{3+} : 6Mo \end{array}\right\} (I) \quad \text{et} \quad \left.\begin{array}{l} 3NH_4 : 1Co^{3+} : 5Mo \\ 2H^+ : 1Co^{3+} : 5Mo \end{array}\right\} (II)$$

L'ammonium a été dosé selon la méthode de Kjeldahl, les ions d'hydrogène dissociés ont été titrés conductimétriquement par de l'hydroxyde de sodium, le cobalt a été déterminé polarographiquement et gravimétriquement (comme phosphate) et le molybdène gravimétriquement (comme o. oxyquinoléine).

La valence de l'hétéropolyanion a été déterminée également par titrage conductimétrique comme acétate de baryum ou comme acétate thalleux, titré. Les solutions (1 à 2 %) des sels d'ammonium (I et II) ont le pH = 4,6 — 4,8 et celles des acides pH = ~2,3.

La solution fraîche de l'acide (II) a une couleur identique à celle du sel d'ammonium, mais avec le temps elle passe à une couleur semblable à celle du sel et de l'acide (I). Suivant les données des spectres d'absorption et les données polarographiques, le changement de couleur serait dû probablement au passage de la combinaison binucléaire (dimère) à la combinaison mononucléaire (monomère), accompagné de processus oxydo-réducteurs (intra- et inter-moléculaires). Il est possible que les processus oxydo-réducteurs déterminent les modifications structurales.

En solution aqueuse il existe un équilibre entre les formes dimères et monomères. Avec la dilution l'équilibre se déplace vers les formes monomères. C'est pourquoi nous préférons la formulation $[Co^{3+}(MoO_4H)_6]^{3-}$ pour la combinaison au rapport Mo : Co = 6(I), tandis que pour celle au rapport Mo : Co = 5(II) nous préférons la formulation :



$$\text{ou}\ (NH_4)_6\,[(Mo\,O_4\,H)_5\,Co . O . Co\,(Mo\,O_4\,H)_5]$$

$$H_4\,[Co_2^{3+}\,(OH_2)_2\,(Mo\,O_4\,H)_{10}] \leftrightarrow 2H_2[Co^{3+} . OH_2 . (MoO_4\,H)_5]$$

2. *Les thermogrammes des acides cobalti-molybdiques* (*I et II, fig. 1*) révèlent que la forme (II) a une stabilité plus grande que la forme (I). Les calculs ont montré qu'en dehors des molé-

---

[7] H. Tr. Hall et H. Eyring, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 782 (1950).

cules d'eau structurales (1,5 et $2H_2O$) les hétéropolyanions contiennent aussi d'autres molécules d'eau ($\sim 3H_2O$), plus fortement fixées. Les thermogrammes et les spectres I.R. des sels de baryum (I et II) confirment ce qui vient d'être dit. En attendant, il ne peut pas être précisé si ces $3H_2O$ sont des eaux structurales (respectivement «quasi-structurales ») ou des eaux de nature zéolithique.

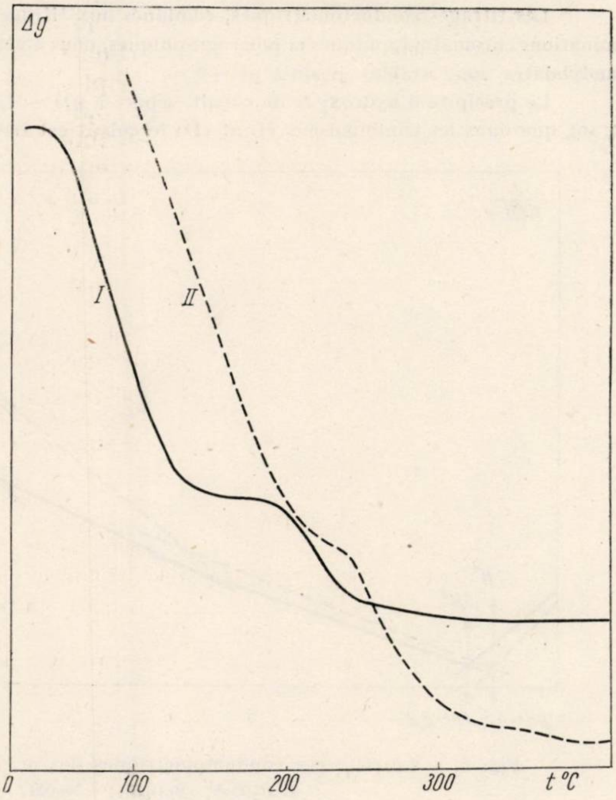
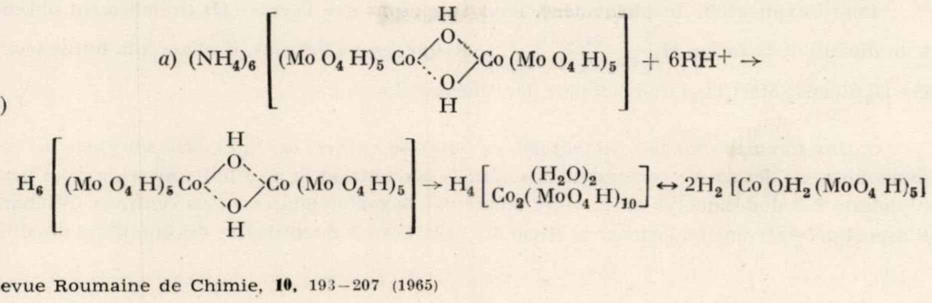


Fig. 1. — Les thermogrammes des acides cobalti-molybdiques :

I, $H_3[Co^{3+}(MoO_4H)_6]$; II, $_4H[Co_2^{3+}(OH)_{2\ 2}(MoO_4)H)_{10}]$.

3. *Les titrages conductométriques des acides cobalti-molybdiques (I) et (II) par du NaOH* (fig. 2) démontrent le fait que l'acide (I) a $3H^+$ dissociés et que l'acide (II) a $2H^+$. Dans les sels initiaux d'ammonium les deux combinaisons ont la valence 3.

Au passage des sels d'ammonium (I et II) par l'Amberlite IR−120, forme H^+ (RH^+), dans les cas de la combinaison (II) ont lieu des processus d'échange et de décomposition, conformément aux schémas 2 *a*) ou 2*b*) :

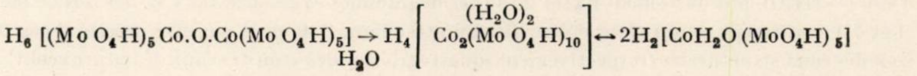


(2)

$$a)\ (NH_4)_6\left[(Mo\,O_4\,H)_5\,Co\overset{\overset{H}{O}}{\underset{\underset{H}{O}}{\lessgtr}}Co\,(Mo\,O_4\,H)_5\right] + 6RH^+ \rightarrow$$

$$H_6\left[(Mo\,O_4\,H)_5\,Co\overset{\overset{H}{O}}{\underset{\underset{H}{O}}{\lessgtr}}Co\,(Mo\,O_4\,H)_5\right] \rightarrow H_4\left[\begin{matrix}(H_2O)_2\\ Co_2(MoO_4\,H)_{10}\end{matrix}\right] \leftrightarrow 2H_2\,[Co\,OH_2\,(MoO_4\,H)_5]$$

$$b)\ (NH_4)_6\ [(MoO_4H)_5Co.O.Co(MoO_4H)_5] + 6RH^+ \longrightarrow$$



$$H_6\ [(MoO_4H)_5Co.O.Co(MoO_4H)_5] \rightarrow \underset{H_2O}{H_4}\begin{bmatrix} (H_2O)_2 \\ Co_2(MoO_4H)_{10} \end{bmatrix} \leftrightarrow 2H_2[CoH_2O(MoO_4H)_5]$$

Les titrages conductométriques, combinés aux titrages potentiométriques et aux déterminations chromatographiques et polarographiques, nous amènent à la conclusion que les cobaltimolybdates sont stables jusqu'à pH∼6.

Le précipité d'hydroxyde de cobalt, séparé à pH ∼ 11, correspond au $Co(OH)_3$, démontrant que dans les combinaisons (I) et (II) le cobalt est trivalent. La même constatation est

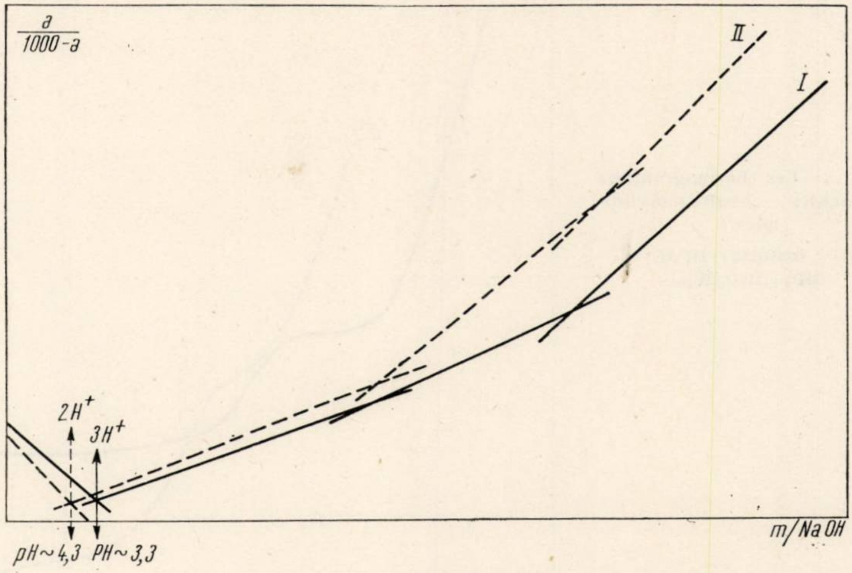


Fig. 2. — Les titrages conductométriques des acides cobalti-molybdiques :
I. $H_3[Co^{3+}(MoO_4H)_6] + NaOH$;
II. $H_4[Co^3{}_2{}^+(OH_2)_2(MoO_4H)_{10}] + NaOH$.

amenée par la polarographie. Dans les molécules, (I) et (II), un équilibre oxydo-réducteur entre $Co^{2+} \leftrightarrow Co^{3+}$ et $Mo^6 \leftrightarrow Mo^{5+}$ serait également possible.

4. *Les spectres d'absorption dans le visible des acides cobalti-molybdiques* [(*I*) *et* (*II*) (fig. 3) mettent en évidence la différence d'absorption (et celle de structure) des deux acides et le déplacement E_{min} de 550 mμ à 490 mμ de l'acide (II) par vieillissement.

Pour l'explication du phénomène. nous supposons que l'acide (II) (fraîchement obtenu) est un dimère de la forme $H_4\begin{bmatrix} (H_2O)_2 \\ Co_2(MoO_4H)_{10} \end{bmatrix}$, et que, en vieillissant, il passe à la forme monomère $H_2[CoOH_2(MoO_4H)_5]$ (partie finale des schémas 2 *a* et 2 *b*).

5. *Les chromatogrammes sur papier* (en solution saturée de NaCl) des solutions des sels d'ammonium ou des acides correspondants (fig. 4) démontrent la possibilité de séparer les hexamolybdates des dodécamolybdates, voire même des hexamolybdates à ions centraux différents. Cet aspect présente une importance particulière pour l'étude quantitative des équilibres des diffé-

rentes formes d'h.p.c., de même que pour l'appréciation du degré de polymérisation. En interprétant quantitativement les taches chromatographiques, il est possible de préciser certaines corrélations entre la constante d'instabilité et la stabilité chromatographique (surtout lorsqu'on ne peut pas les déterminer par les procédés classiques).

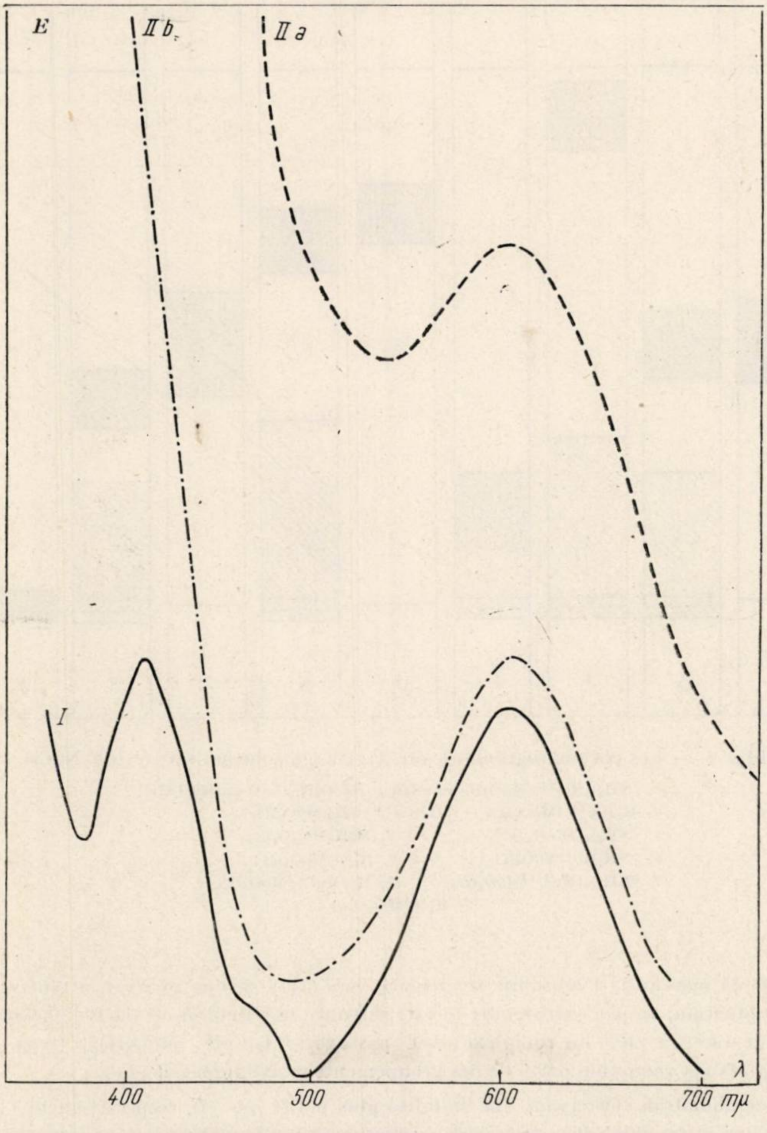


Fig. 3. — Les spectres d'absorption dans le visible des acides cobalti-molybdiques :

I. $H_3[Co^{3+}(MoO_4H)_6]$;

IIa. $H_4[Co_3^{2+}(OH_2)_2(MoO_4H)_{10}]$ solution fraîche ;

IIb. ,, ,, vieille.

Les travaux que nous poursuivrons étudieront aussi cet aspect.

Dans le cas des acides (I) et (II) on observe un équilibre entre ceux-ci et l'acide dodécamolybdique $H_6[H_2Mo_{12}O_{40}]$ (III). Par réduction électrolytique (à 4 – 5 V, 20 – 60 mA, 30 min. sur cathode de mercure), l'équilibre se déplace vers (III). Si l'on poursuit attentivement les étapes de réduction, on peut surprendre l'ordre suivant : la réduction de l'acide dodécamolybdique, puis de Co^{3+} à Co^{2+} du complexe avec passage à $H_4[Co^{2+}(MoO_4H)_6]$ (resp. $H_3[Co^{2+}(MoO_4H)_5]$) (IV) et réduction partielle des groupements molybdiques de (IV).

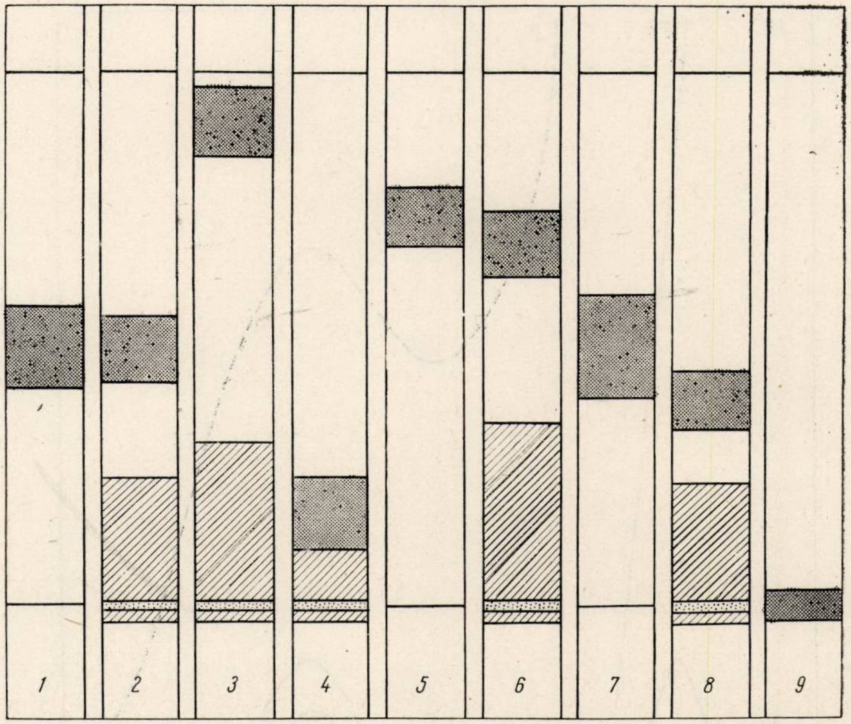


Fig. 4. — Les chromatogrammes sur papier (en solution saturée de NaCl) :

1. $(NH_4)_3[Co^{3+}(MoO_4H)_6$ et $(NH_4)_6[(MoO_4H)_5Co.O.Co(MoO_4H)_5]$;
2. $H_3[Co^{3+}(MoO_4H)_6]$ et $H_2[Co^{3+}.OH_2(MoO_4H)_5]$;
3. $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]$; *4*. $H_6H_2Mo_{12}O_{40}$;
5. $(NH_4)_5[J(MoO_4)_6]$; *6*. $H_5[J(MoO_4)_6]$;
7. $(NH_4)_2[Mn^{4+}(MoO_4H)_6]$; *8*. $H_2[Mn^{4+}(MoO_4H)_6]$;
9. $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$

La combinaison (IV) ayant une stabilité plus petite que (I), respectivement (II), se décompose d'une façon plus nette, et la partie correspondante de molybdate passe en acide dodécamolybdique.

Les valeurs *R_f* des différents hexamolybdates (de même concentration en molybdène, sur papier Whatman n° 3, en solution saturée de NaCl) sont données au tableau 1.

Tableau 1

Les valeurs R_f pour différents hexamolybdates

$(NH_4)_3[Co(MoO_4H)_6]$ $(NH_4)_6[Co_2O(MoO_4H)_{10}]$	$H_3[Co(MoO_4H)_6]$ $H_2[CoOH_2(MoO_4H)_5]$	$(NH_4)_5[J(MoO_4)_6]$	$H_5[J(MoO_4)_6]$
0,48	0,48	0,72	0,67
$(NH_4)_2[Mn^{4+}(MoO_4H)_6]$	$H_2[Mn^{4+}(MoO_4H)_6]$	$(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]$	$H_6[H_2Mo_{12}O_{40}]$
0,48	0,38	0,91	0,16

L'interprétation quantitative moyenne du molybdène dans quelques chromatogrammes correspondant aux combinaisons (I) et (II) ($R_f = 0{,}48$), avant et après l'électrolyse, est donnée au tableau 2.

Tableau 2

Détermination du molybdène dans les taches chromatographiques ($R_f = 0{,}48$)

	Le cobalti-molybdate étudié	Mo %	
		avant l'électrolyse	après l'électrolyse
I	$(NH_4)_3[Co^{3+}(MoO_4H)_6]$	80 – 85	80 – 85
	$H_3[Co^{3+}(MoO_4H)_6]$	60 – 65	40 – 45
II	$(NH_4)_6[Co_2^{3+}O(MoO_4H)_{10}]$	90 – 95	90 – 95
	$H_2[Co^{3+}.OH_2(MoO_4H)_5]$	70 – 75	40 – 45

Ces résultats révèlent que le cobalti-molybdate (II) est plus stable que (I) (tant le sel d'ammonium que l'acide). Il est significatif que les acides (I) et (II) sont moins stables que les sels d'ammonium.

Il résulte également que même après la réduction électrolytique, les sels d'ammonium (I et II, pH = 4,6 — 4,8) ont pratiquement la même stabilité que les formes initiales, non réduites. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que dans l'h.p. anion, à pH = 4,6 — 4,8, il ne se réduit que le Co^{3+} à Co^{2+}, tandis que les groupements molybdiques ne se réduisent pas. La teinte de la combinaison (I) et (II) ne se modifie pas sensiblement. Cependant la combinaison (I) se décompose avec le temps et l'on peut observer la couleur rose spécifique de $[Co(OH_2)_6]^{2+}$, sans que l'on puisse observer une nuance bleuâtre pour le molybdène réduit, ce qui montre que le molybdène ne s'est pas réduit. L'existence du cobalt réduit (Co^{2+}) dans les combinaisons (I) et (II) (après leur électrolyse) peut être constaté nettement aussi par la polarographie.

Par contre, les acides (I) et (II) (pH $\sim$ 2,3), par réduction de Co^{3+} à Co^{2+} et réduction partielle du molybdène des groupements molybdiques ($Mo^{6+} \longleftrightarrow Mo^{5+}$) deviennent beaucoup plus instables et se décomposent ; de la quantité initiale il ne reste plus que 40 à 45 % sur la tache chromatographique.

A la différence du cobalti-molybdate (I) et (II), le cobalto- et cobalti-tungstate dimère (binucléaire) : X_8 $[Co_2^{2+}.W_{12}O_{42}]$ (V) ou X_7 $[Co^{2+}.Co^{3+}.W_{12}O_{42}]$ (VI) (étudiés par L. Baker et

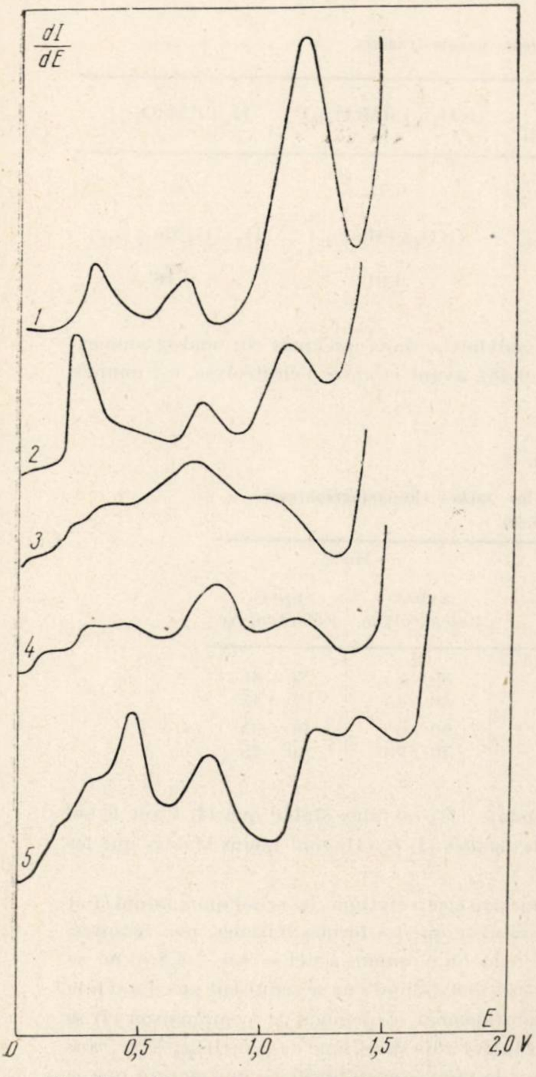


Fig. 5. — Les polarogrammes dérivés comparatifs de quelques hexamolybdates, effectués dans $Na_2SO_4 \sim N$:

1. $(NH_4)_3[Co^{3+}(MoO_4H)_6]$;
2. $(NH_4)_6[(MoO_4H)_5Co^{3+}.O.Co^{3+}(MoO_4H)_5]$;
3. $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]$;
4. $(NH_4)_2[Mn^{4+}(MoO_4H)_6]$;
5. $(NH_4)_5[J(MoO_4)_6]$.

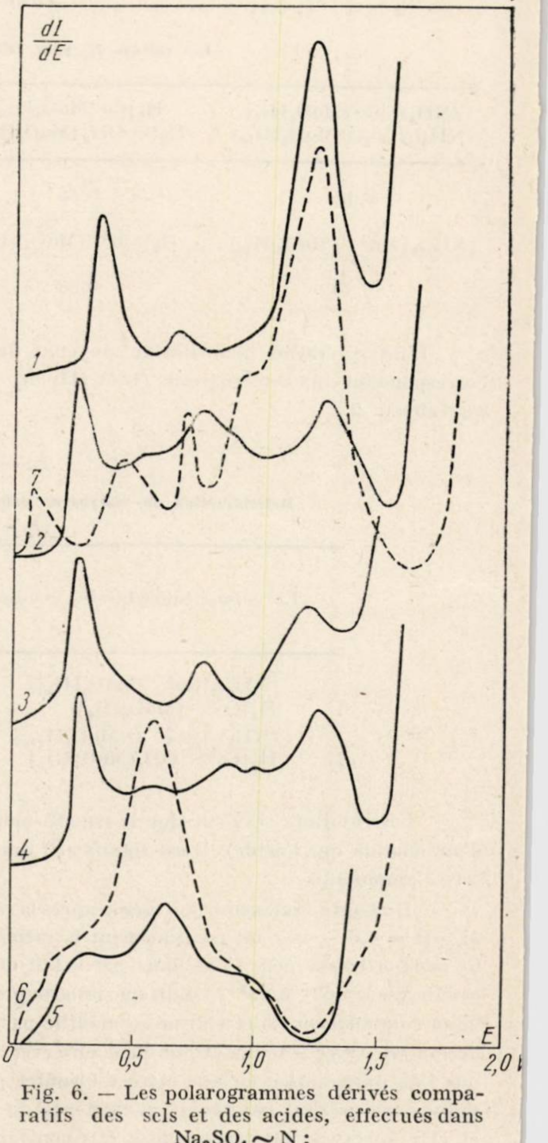


Fig. 6. — Les polarogrammes dérivés comparatifs des sels et des acides, effectués dans $Na_2SO_4 \sim N$:

1. $(NH_4)_3[Co^{3+}(MoO_4H)_6]$;
2. $H_3[Co^{3+}(MoO_4H)_6]$;
3. $(NH_4)_6[(MoO_4H)_5Co.O.Co(MoO_4H)_5]$;
4. $H_2[Co^{3+}.OH_2(MoO_4H)_5]$;
5. $(NH_4)_6\ [Mo_7O_{24}]$;
6. $H_6[H_2Mo_{12}O_{40}]$;
7. $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$.

coll.[8-10] Y. Shimura et R. Tschuchida[11] et R. Ripan et coll.[11-13] se comportent tout autrement, en ce que leur structure est différente.

6. *Les polarogrammes dérivés* ($dI/dE-E$) *des hexamolybdates* (de la même concentration en molybdène) avec différents ions centraux sont donnés dans la fig. 5. L'onde caractéristique pour ces formes a $E_{1/2} = {}^{-}0{,}6 \leftrightarrow {}^{-}0{,}7$ V (E.S.C.), et la forme des polarogrammes est caractéristique pour chacune d'elles. Si h, correspondant à $E_{1/2} = -0{,}6 \quad -0{,}7$ V, exprime la stabilité h.p.c., on peut observer que les ions centraux métalliques stabilisent l'hexamolybdate et l'on peut apprécier la série de stabilité.

La forme des ondes, la position $E_{1/2}$ et leur hauteur (h) nous fournissent des indications importantes sur les vitesses dans les processus d'électrode de même que sur l'affinité des combinaisons étudiées envers les électrons. Par conséquent, la polarographie permet de faire une appréciation de la stabilité des hexamolybdates aux ions centraux métalliques.

Lorsqu'on compare les polarogrammes des sels d'ammonium (pH = 4,8) à ceux des acides correspondants (pH = 2,3) (I) et (II) (fig. 6), on remarque que la réduction a lieu en trois étapes distinctes, probablement à raison d'un électron, en passant à un « bleu de molybdène » où le rapport $Mo^{6+} : Mo^{5+} = 1$ (3 : 3 ou 2,5 :2,5), c'est-à-dire à un équilibre oxydo-réducteur.La première onde correspond pour la plupart à la réduction Co^{3+} à Co^{2+}. L'ion Co^{2+} du complexe formé présente une grande stabilité, par rapport aux amines de cobalt (Co^{3+} ou Co^{2+}). Les deuxième et troisième ondes correspondent à la réduction des groupes molybdiques des cobaltimolybdates.

7. *L'étude polarographique de la neutralisation et de la* ***décomposition des acides cobaltimolybdiques*** *(I) et (II) avec de l'hydroxyde de sodium* est représentée à la fig. 7.

On peut observer que l'acide (I) est moins stable (à la neutralisation) que l'acide (II). Ce fait se traduit non seulement par la hauteur de la troisième onde (h_3 et h'_3) mais aussi par les hauteurs des deux premières ondes (h_1 et h_2, respectivement h'_1 et h'_2). Pour la même concentration, $h_1(I) < h'_1(II)$ et $h_2(I) > h'_2(II)$, ce qui revient à dire que la réduction est plus accusée dans le cas de la combinaison (I) (la combinaison (I) est moins stable).

8. *La participation effective et catalytique des ions d'hydrogène des h.p.a.* étudiés, dans les processus de réduction est représentée à la fig. 8.

Si aux h.p.a. (I) et (II) on ajoute de l'acide sulfurique (corresp. aux ions H^{+} dissociés/mol) et que l'on enregistre les polarogrammes (dans $Na_2SO_4 \sim N$), les ondes se déplacent vers des potentiels plus positifs et deviennent moins distinctes. Cette image expressive démontre simplement et clairement la catalyse du processus de réduction en présence des ions de $(H_3O)^{+}$.

9. *Lorsqu'on polarographie une solution fraîche et une solution vieille d'acide (II)* on observe une différence nette dans l'intervalle zéro et −0,3 V (E.S.C.), correspondant à l'étape de réduction $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$. Dans le cas de la solution (II) fraîche, l'onde est petite (analogue à la solution (II) vieille, électrolysée à 4 V, 20—60 mA, 30 min., puis polarographiée), par rapport à

---

[8] L. C. W. Baker et coll., Communication présentée au Congrès International (Stockholm, 1962).

[9] L.C.W. Baker et P. McCutcheon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4503 (1956).

[10] L.C.W. Baker et V. E. Simons, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4744 (1959).

[11] Y. Shimura et R. Tschuchida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 502—5 (1957).

[12] I. Haiduc, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **1960**, 77.

[13] R. Ripan et I. Todoruţ, *Studii şi Cercet. Chim. Fil. Cluj*, **14**, 9 (1963).

[14] R. Ripan et Al. Duca, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 177 (1964).

une solution (II) vieille, où l'on obtient une onde d'une hauteur appréciable (comme pour l'acide I). De ces résultats on pourrait conclure que dans l'acide (II), fraîchement préparé la plus grande partie du cobalt est bivalente (Co^{2+}). Néanmoins cette conclusion est en contradiction avec la stabilité de l'acide (II) > (I). Dans l'acide (I) le cobalt est trivalent (Co^{3+}).

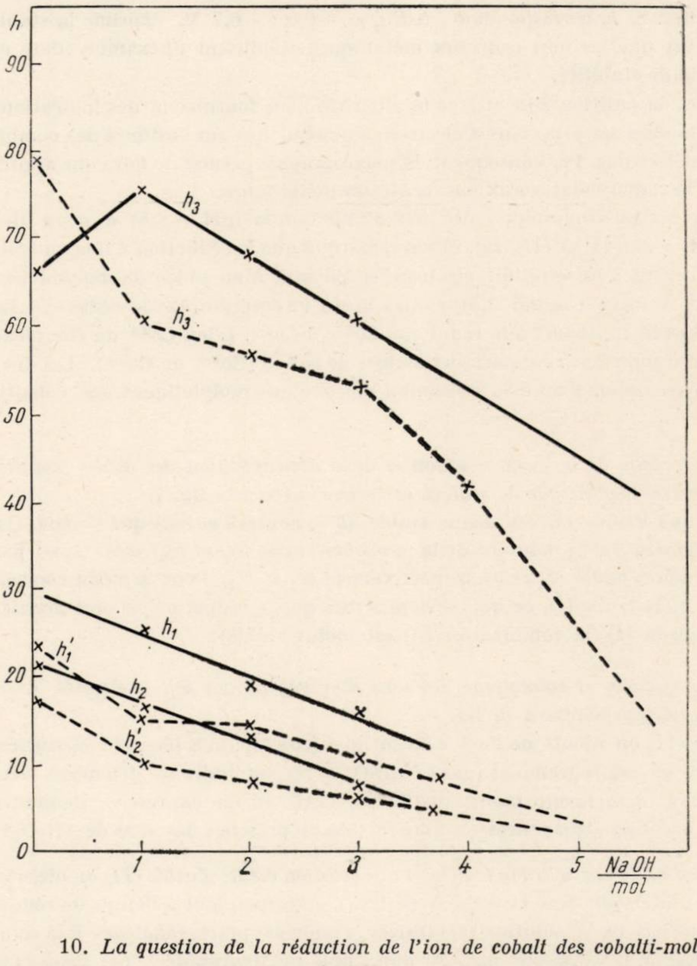


Fig. 7. — Le graphique de correspondance entre la hauteur des ondes et les systèmes de neutralisation et de décomposition :

h_1, h_2 et h_3 = les hauteurs des trois ondes de $H_3[Co^{3+}(MoO_4H)_6]$ + NaOH ;
h'_1, h'_2 et h'_3 = les hauteurs des trois ondes de $H_2[Co^{3+}OH_2(MoO_4H)_5]$+NaOH

10. *La question de la réduction de l'ion de cobalt des cobalti-molybdates.* Il est bien connu que dans les amines complexes, le cobalt trivalent se réduit polarographiquement (sur une électrode à goutte de mercure) en deux étapes : Co^{3+} Co^{2+} et $Co^{2+} \rightarrow Co^{\circ}$, quelle que soit la stabilité de l'amine complexe (par exemple, $[Co^{3+}(NH_3)_6]^{3+}$, $K \sim 3.10^{-33}$; $[Co^{3+}en_3]^{3+}$, $K \sim 2.10^{-49}$, etc.).

Dans le cas de la réduction polarographique des cobalti-molybdates (I et II), la plus grande partie de la première onde ($E_{1/2} = -0{,}25$ V) correspond à la réduction Co^{3+} à Co^{+2}. Dans la troisième onde ($E = -1{,}25$ V), qui correspond à la réduction des groupements molybdiques de cobalti-molybdates, la réduction Co^{2+} à Co° serait également possible. Afin de vérifier la réduction Co^{2+} à Co° ou la stabilité Co^{2+} dans l'hétéropolyanion il est possible (entre autres) :

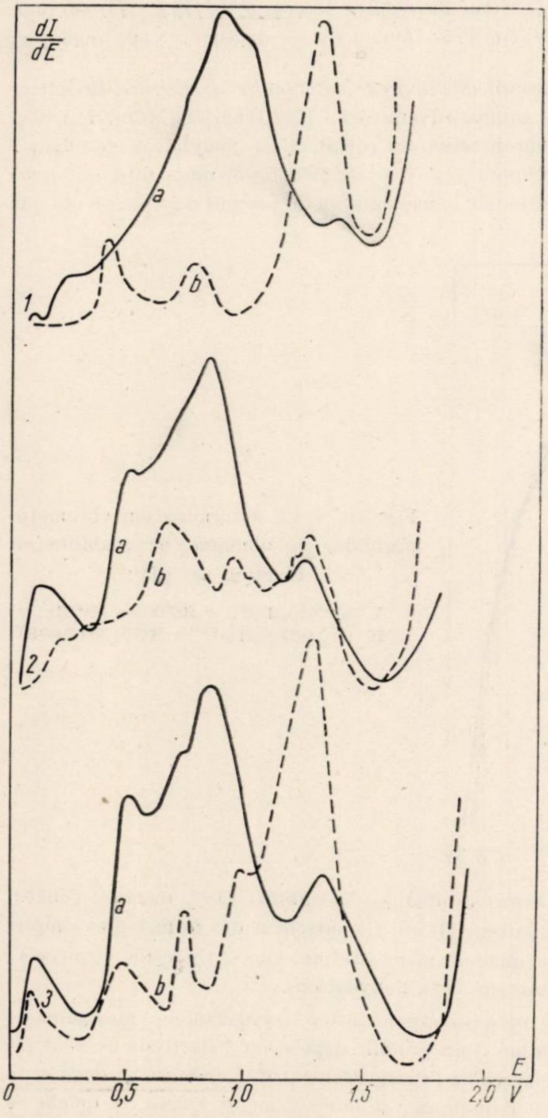


Fig. 8. — La catalysation de la réduction des groupements molybdiques des combinaisons en présence des ions d'hydrogène;

1, b). $(NH_4)_3[Co^{3+}(MoO_4H)_6]$;
2, b. $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]$;
3, b). $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$;
1, *a*). $(NH_4)_3[Co^{3+}(MoO_4H)_6] + 3/2H_2SO_4$;
2, *a*). $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}] + 3H_2SO_4$;
3, *a*). $H_4[SiMo_{12}O_{40}] + 2H_2SO_4$

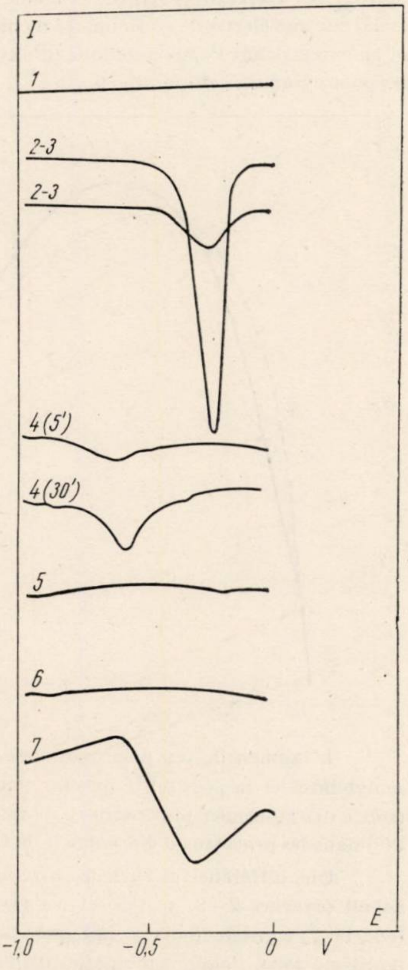


Fig. 9. — Réductions sur une électrode stationnaire de mercure;

1, $Na_2SO_4 \sim N$; *2*, $Na_2SO_4 + [Co(OH_2)_6\ Cl_2$;
a) premier enregistrement;
b) répétition de l'enregistrement (second enregistrement).
3, $Na_2SO_4 + [Co(NH_3)_6]Cl_3$;
4, $Na_2SO_4 + (NH_4)_3[Co(MoO_4H)_6]$;
5, $Na_2SO_4 + H_3[Co(MoO_4H)_6]$;
6, $Na_2SO_4 + (NH_4)_6[Mo_7O_{24}]$;
7, $Na_2SO_4 + H_6[H_2M_{12}O_{40}]$

de radiopolarographier le complexe avec Co^{60} ou de réduire le complexe (I) et (II) sur une électrode stationnaire de mercure (à —1,5 V, 6 mA, 5—30 min.) et d'enregistrer l'onde anodique.

11. *La réduction des cobalti-molybdates sur une électrode stationnaire de mercure.* En effectuant la réduction des cobalti-molybdates, comparativement à $[Co(OH_2)_6]Cl_2$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $Mo_7O_{24}^{6-}$ et $H_6[H_2Mo_{12}O_{40}]$ (de la même concentration en cobalt et en molybdène que dans I et II) sur une électrode stationnaire de mercure (à—1,5 V, 6mA, 25°C, 5—30 min., Φ_{Hg} = 3 mm) et en enregistrant l'onde anodique (d'oxydation de l'amalgame ou du produit déposé), on obtient les polarogrammes de la fig. 9.

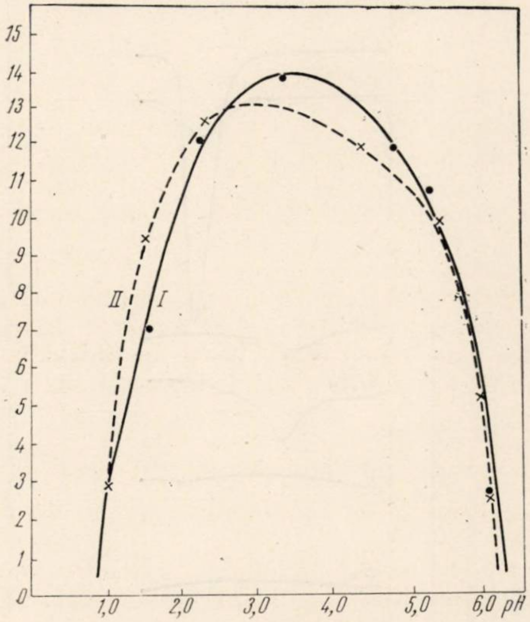


Fig. 10. — La détermination chromatographique du domaine de stabilité en fonction du pH :

I. $[Co(MoO_4H)_6]^{3-}$ + $HClO_4$ (ou NaOH) :
II. $[Co_2.O(MoO_4H)_{10}]^{6-}$ + $HClO_4$ (ou NaOH) ;

L'examen de ces polarogrammes permet de déduire la stabilité Co^{2+} dans les cobalti-molybdates et la possibilité que les combinaisons (I) et (II) passent à des formes plus simples (soit à des molécules plus petites), de même que leur manifestation, sous cette forme (courbe 4 ; 30') dans les processus d'électrode (à la réduction et à l'oxydation).

Une différence essentielle entre une onde correspondante à l'oxydation de l'amalgame de cobalt (courbes 2—3, a et b) et à l'oxydation d'un produit déposé sur l'électrode de mercure (courbe 7) consiste dans le fait que, si l'on répète l'enregistrement de l'onde (la seconde et la troisième fois), l'onde diminue ou disparaît dans le cas de l'amalgame de cobalt, et qu'elle se maintient (même après 4 à 5 enregistrements répétés), comme forme et comme hauteur, dans le cas de l'oxydation d'un produit quelconque de molybdène.

Les déterminations effectuées sur des cobalti-molybdates avec du cobalt radioactif 60 vérifient les résultats ci-dessus.

12. *La détermination du domaine de stabilité des cobalti-molybdates (chromatographique et polarographique) en fonction du pH.*

Les cobalti-molybdates étudiés (I) et (II) $(1-4.10^{-3}$ M) à pH = 1,0—7,0, ont été interprétés chromatographiquement et polarographiquement.

D'après les taches chromatographiques (sur papier Whatman nº 3, en solution saturée de NaCl) au $R_f = 0,48$, après élution dans l'eau, on a déterminé le molybdène polarographiquement (dans de l'acide citrique). La variation de la hauteur de l'onde du molybdène (h_{Mo}) en fonction de pH est représentée à la fig. 10.

On en déduit que les cobalti-molybdates sont stables dans le domaine de pH = 1,0—6,0, ayant le domaine optimal de stabilité entre pH = 2,0 et 5,0.

En interprétant polarographiquement les systèmes (I) et (II) de pH = 1,0—7,0 et en représentant la hauteur des trois ondes polarographiques (h_1, h_2 et h_3) en fonction du pH, on obtient les graphiques des fig. 11 et 12.

On remarque que chaque onde reflète la stabilité de la combinaison (I) et (II) et que l'on obtient généralement les mêmes résultats qu'à la chromatographie sur papier.

DISCUSSIONS ET CONCLUSIONS

1. Il est intéressant de poursuivre l'ordre de séparation des deux types de cobalti-molybdates, à savoir que d'abord se sépare (I), puis (II) et enfin un molybdate.

Cet ordre permet une explication de la formation du cobalti-molybdate au rapport Mo : Co = 5 (II).

Après la formation du cobalti-molybdate au rapport Mo : Co = 6(I), conformément au schéma (1), le pH du système diminue sensiblement, de pH = 5,0 à pH = 2,5 — 3,0. Dans ces conditions il se forme le dodécamolybdate qui, en présence des ions cobaltiques, passe en dicobaltidécamolybdate (par l'intermède probable du dicobalti-dodécamolybdate), conformément au schéma :

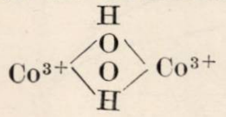
$$(3)\quad X_6\ [H_6M_{12}O_{12}] \xrightarrow[6H_2O]{2Co^{3+}} (X_6[Co_2^{3+}\cdot Mo_{12}O_{12}]) \rightarrow X_6\ [Co_2^{3+}\cdot Mo_{10}O_{36}] + 6(H_3O)^+ + 2MoO_3.$$

Dans ces conditions de pH se sépare le sel d'ammonium moins dissocié et non l'acide.

D'après les schémas présentés (1) et (3) on pourrait déduire que pour la formation de cobalti-molybdates il est besoin au commencement d'une certaine forme de molybdate, qui détermine en large mesure le type du complexe qui se forme. On a observé en même temps qu'un ion de cobalt (Co^{3+}) substitue un groupement MoO_3 de l'heptamolybdate (paramolybdate) et que deux ions de cobalt ($2Co^{3+}$) peuvent substituer deux groupements MoO_3 du dodécamolybdate.

2. Il ressort des déterminations effectuées que les ions de cobalt (Co^{3+}) stabilisent les hexamolybdates. Cette stabilisation peut s'observer dans les comportements comparatifs, chromatographiques (fig. 4), polarographiques (fig. 5, 6), en présence des ions d'hydrogène (après passage par l'Amberlite IR—120, forme H^+) et au cours des réductions électro-chimiques, etc.

3. Le changement de la valence de l'acide (II) de 3 à 2 (par rapport au sel d'ammonium) plaiderait pour l'existence des liaisons par ponts



ou $Co^{3+}—O—Co^{3+}$ dans le cobalti-mobybdate d'ammo-

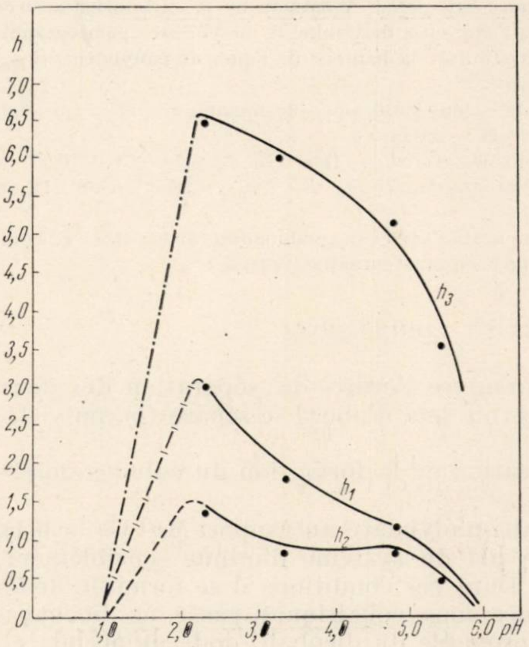


Fig. 11. — La détermination polarographique du domaine de stabilité en fonction du pH :

h_1, h_2 et h_3 = les trois ondes polarographiques de $H_3[Co^{3+}(MoO_4H)_6]$

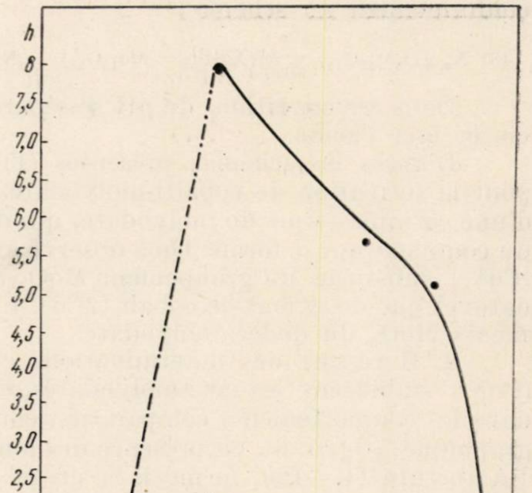


Fig. 12. — La détermination polarographique du domaine de stabilité en fonction du pH :

h_1, h_2 et h_3 = les trois ondes polarographiques de $H_4[Co_2^{3+}(MoO_4H)_{10}]$.

19

nium (II). Ces ponts se défont dans des solutions moins diluées, surtout à la suite des processus oxydo-réducteurs (inter- ou intra-moléculaires), avec passage vers des molécules mononucléaires (monomères). Ce passage est plus accusé dans le cas de l'acide (II). Dans une solution aqueuse diluée, il existe un équilibre entre les formes dimères et monomères.

4. L'intensification de la couleur, la diminution du rapport Mo : Co de 6 à 5, la stabilité plus grande de la forme (II) (par rapport à I) dans divers comportements (thermiques, chromatographiques, à la neutralisation, aux électroréductions, etc.) sont autant de preuves pour le fait que la forme (II) a un degré de polymérisation plus grand que la forme (I) (c'est-à-dire que la forme II est un polymère supérieur à la forme I). Cependant la solubilité plus grande de la forme (II) vient en contradiction avec les faits ci-dessus.

5. On a observé que les sels d'ammonium (I) et (II) ($pH = 4{,}6-4{,}8$) sont plus stables aux électroréductions que les acides (I) et (II) (tableau 2). Si dans les deux cas, Co^{3+} se réduit à Co^{2+} et que les groupements molybdiques se réduisent seulement des acides cobalti-molybdiques, on en tire la conclusion que c'est le degré d'oxydation des groupements molybdiques (soit les orbitaux moléculaires) qui joue un rôle décisif dans la stabilisation des cobalti-molybdates et non le degré d'oxydation de l'ion central.

En même temps, on déduit des déterminations combinées (électroréductions et polarographie) que, dans le cas des cobalti-molybdates, le mécanisme de réduction a lieu par transfert d'électrons du Mo^{6+} au Co^{3+} étant différent de celui qui a lieu dans le cas des amines cobaltiques. Ce mécanisme est valable aussi dans le cas où, initialement, il y aurait dans les cobalti-molybdates un équilibre oxydo-réducteur de la forme $Co^{3+} \leftrightarrow Co^{2+}$ et $Mo^{6+} \leftrightarrow Mo^{5+}$.

6. Le comportement différent chromatographique et polarographique des cobalti-molybdates (I et II) par rapport aux combinaisons analogues au tungstène (V et VI) révèle nettement aussi leur différence structurale.

Il s'ensuit que du comportement polarographique et chromatographique d'une combinaison complexe à structure connue et d'une combinaison analogue (à structure inconnue) on peut déduire l'analogie ou la différence structurale aussi en solution aqueuse.

7. Par la polarographie et par la chromatographie sur papier on peut étudier : le degré d'oxydation du cobalt et du molybdène dans les cobalti-molybdates (I et II), le domaine de stabilité en fonction du pH et de la dilution, l'équilibre entre les acides (I), (II) et l'acide dodécamolybdique (III) et le déplacement de cet équilibre vers (III) par réduction, etc.

8. Les résultats polarographiques et chromatographiques sur papier ont été confirmés par les résultats radio-polarographiques et radio-chromatographiques, quand on a travaillé avec des cobalti-molybdates au cobalt radioactif 60.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 193–207 (1965)

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS 1883

PRINTED IN RUMANIA

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte : en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

1965 JUL 20

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, Partea I, **Fitochimie**, vol. I (Traité de biochimie végetale, Ière partie, Phitochimie, I. vol.) 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 planches couleurs, 41 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), 1964, 578 p., 35 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 1960, 339 p., 16 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacții chimice induse de radiațiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes) 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂȘCUȚIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanțelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

C. D. NENIȚESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 1960, 96 p., 19,20 lei.

C. A. RĂDULESCU, **Proprietățile țițeiurilor romînești** (Propriété des pétroles bruts roumains), 1961, 357 p. + 9 pl., 19,20 lei.

J. REICHEL, **Tehnologia coloranților antrachinonici** (Tehnologie des colorants anthraquinoniques), 1961, 440 p. + 3 pl., 21,50 lei.

Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy, 24.–27. September 1961). 1963, 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

I. P. Informația – c. 5200

43 426

Lei 12. –

F 1103

REFERÁLVA

R

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 10
N° 3
Mars 1965

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

Rev. Roumaine Chim. 10, 209–304 (1965), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

Collège de rédaction :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine ; EM. BRATU, M. IONESCU et CONST. GH.-MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine, et Pr G. OSTROGOVICH.

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an.

Le prix d'un abonnement est de 144 lei.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

REVUE ROUMAINE
DE
CHIMIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

Tome 10, N° 3 Mars 1965

Page

RADU RALEA, GHEORGHE BURLACU et DIANA GIURGIU, La polarographie de la réaction d'aquatation de quelques ions complexes diacidotétrammino Co(III) 211–217

DIMITRIE A. ISĂCESCU, ION GAVĂT, CĂLIN STOICESCU, CECILIA VASS and ILEANA PETRUŞ, Studies on furfural. XXVI. Compounds resulted from furfural with acetone condensation . . . . 219–231 ✓

DIMITRIE A. ISĂCESCU, ION GAVĂT, ION V. IONESCU and CĂLIN STOICESCU, Studies on furfural. XXVII. Controlled synthesis of furfural-acetone monomers . . . . 233–243 ✓

DIMITRIE A. ISĂCESCU and INGRID REBEDEA, Studies on furfural. XXVIII. Studies on determination of mono- and difurfurylidene acetone by spectrophotometry in ultraviolet 245–255

DIMITRIE A. ISĂCESCU, ION GAVĂT and VICTORIA URSU, Studies on furfural. XXIX. The structure of mono- and difurfurylidene acetone polymers . . . . 257–268 ✓

I. G. MURGULESCU, D. A. ISĂCESCU, E. TOMUŞ and FLORENTINA TOMUŞ, Studies on furfural. XXX. Heat of resinification of furfural, mono- and difurfurylidene acetone and of "FA monomer", in acid catalysis 269–285

LUCREŢIA ALMASI und ANDREI HANTZ, Über heteroorganische Verbindungen. XXII. Die Reaktion des O,O-Diäthyl-natrium-dithiophosphates mit *p*-Chlorbenzolsulfinylchlorid . . . . 287–291 ✓

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, VICTORIA FIEROIU, IZABELA FLORESCU et CORNELIA IVAŞCU, L'influence des impuretés dans le monomère lors de la polymérisation stéréospécifique de l'isoprène . . . . 293–299 ✓

LUCREŢIA ALMASI und LADISLAU PASKUCZ, Notiz über die Reaktion des O,O-Diäthyl-natrium-thiophosphites mit Schwefelkohlenstoff 301–303

Rev. Roumaine Chim. **10**, 209–304 (1965), Bucarest

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 211–217 (1965)

LA POLAROGRAPHIE DE LA RÉACTION D'AQUATATION DE QUELQUES IONS COMPLEXES DIACIDOTÉTRAMMINO Co(III)

R. RALEA, G. BURLACU et DIANA GIURGIU

Institut de Chimie « Petru Poni », Académie de la R.P.R., Jassy

Reçu le 11 septembre 1964

On a étudié le comportement polarographique des ions complexes *trans* et *cis* dichloro bis (éthylène-di-amino) Co(III) et *trans* dichloro-tétrammino Co(III), en solution de base tamponnée Britton-Robinson, à des valeurs différentes du pH et de la température. On a mis en évidence le processus de l'aquatation, la formation de l'ion chloroaquotétrammino Co(III) et la réaction successive de dissociation acide du groupement aquo, avec la formation de l'ion chlorohydroxotétrammino Co(III), de même que leur équilibre en solution. On a étudié aussi la cinétique de ces réactions.

Les réactions de substitution dans l'ion complexe hexacoordonné ont été beaucoup étudiées ces derniers temps, par différentes méthodes. Le mécanisme de ces réactions est jugé surtout d'après la cinétique du processus. Ainsi, on considère l'ordre de la cinétique égal à l'unité comme étant caractéristique pour les réactions qui se déroulent d'après le mécanisme SN_1 et les réactions de deuxième ordre liées aux processus qui ont lieu par le mécanisme SN_2. L'important est donc d'établir l'ordre de la réaction pour interpréter le mécanisme suivant lequel se déroule le processus.

L'aquatation peut être considérée comme une réaction pseudounimoléculaire, dont l'ordre est égal à l'unité. Les recherches par la voie polarographique sur les diacidotétrammines Co(III) ont poursuivi surtout la différence entre les potentiels de demi-palier des isomères *cis-trans*. Le fait que la première réduction Co(III) $\longrightarrow$ Co(II) peut présenter deux paliers pour quelques-uns de ces complexes a été remarqué par Henry F. Holtzclaw et David P. Sheets [1] et postulé comme processus d'aquatation sans étudier le phénomène. Le mécanisme d'aquatation de quelques diacidotétrammines Co(III) a été étudié par R.G. Pearson, Charles R. Boston et Fred Basolo [2] par d'autres méthodes que celle polarographique. Parmi d'autres complexes, R.G. Pearson, R.E. Meeker et F. Basolo [3] ont étudié l'hydrolyse des complexes *trans* di-chlorotétrammine Co(III) et *cis* et *trans* dichloro bis(ethylènediamine) Co(III) par la méthode conductimétrique et ont proposé le mécanisme SN_1 pour ce processus.

---

[1] H.F. Holtzclaw et D.P. Sheets, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3053 (1955).

[2] R.G. Pearson, C.R. Boston et F. Basolo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3089 (1953).

[3] R.G. Pearson, R.E. Meeker et F. Basolo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 709 (1956).

La méthode polarographique présente l'avantage de pouvoir mettre en évidence, dans ces circonstances, les processus d'aquatation séparément du processus de la dissociation acide de la molécule aquo qui passe assez vite en hydroxo. Par cette voie, dans des travaux antérieurs, nous avons constaté que pour quelques diacidotétrammines on peut mettre en évidence le processus d'aquatation, en même temps que celui de la dissociation acide de la molécule aquo, par des paliers différents de la réduction Co(III) ⟶ Co(II)[4] et nous avons étudié le mécanisme d'aquatation du complexe carbonatotétrammino Co(III).[5]

Dans ce travail, nous avons étudié la cinétique de la réaction d'aquatation pour les complexes *trans* dichlorotétrammino Co(III) et *cis* et *trans* dichloro bis(éthylènediamine) Co(III) qui n'ont pas été encore étudiés par la voie polarographique. La substitution des ions de chlore par les molécules d'eau a lieu à des vitesses très différentes et nous avons pu suivre seulement l'aquatation du premier ion de chlore, parce que celle du deuxième a lieu à une vitesse trop lente et ne donne pas un palier distinct de réduction.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

On a employé les polarographes Heyrovsky type V 301 et L.P. 60 avec les vases électrolyseurs Kalousek à l'électrode de calomel saturé.

La température a été maintenue constante à l'aide du thermostat Höppler. Les enregistrements ont été faits avec la même solution, qui se transformait au cours de l'expérience.

La solution de base a été formée par le tampon Britton-Robinson additionné d'azotate de sodium saturé, comme électrolyte indifférent. La concentration du complexe dans la solution polarographiée a été $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ M.

Les constantes de vitesses des réactions et les énergies d'activation ont été calculées à l'aide des formules des réactions d'ordre égal à l'unité.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

On donne les résultats de l'étude par la voie polarographique du processus de l'aquatation dans la transformation :

dichloro- ⟶ chloroaquo- ⟶ chlorohydroxo-tétrammines des complexes *cis* et *trans* di-chloro bis(éthylènediamine) Co(III) et trans dichlorotétrammine Co(III), dont l'isomère *cis* n'a pu être étudié parce qu'il a une vitesse trop grande de transformation.

La figure 1 montre la transformation du complexe *trans* dichlorotétrammino Co(III) au pH = 6,5.

---

[4] R. Ralea, Diana Giurgiu et Gh. Burlacu, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Fil. Iaşi*, **14**, 75 (1963).

[5] R. Ralea, Gh. Burlacu et Diana Giurgiu, *Rev. Chim., Acad. R.P.R.*, **7**, 1187 (1962).

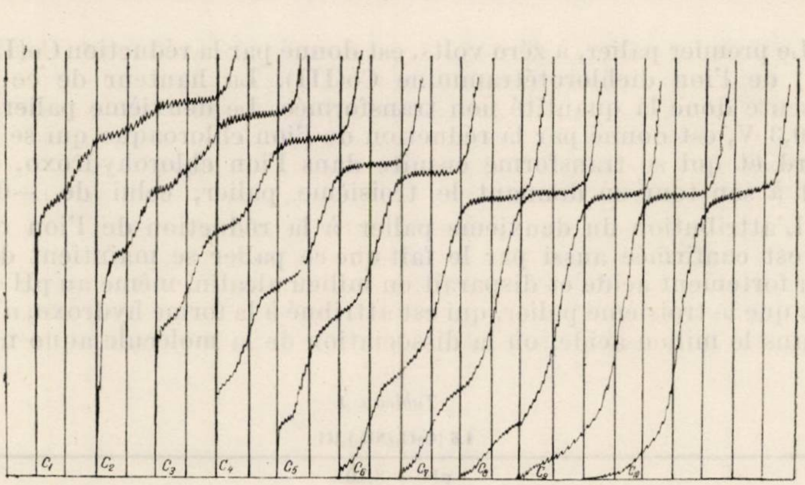


Fig. 1. — Les courbes polarographiques pour 1,6 $[Co(NH_3)_4Cl_2]HSO_4$:
pH = 6,53 ; t = 15°C ; temps : C_1 — 6′ ; C_2 — 12′ ; C_3 — 20′ ; C_4 — 30′ ;
C_5 — 40′ ; C_6 — 60′ ; C_7 — 85′ ; C_8 — 115′ ; C_9 — 160′ ; C_{10} — 220′.
15 ml tampon B.R. + 5 ml $NaNO_3$ + 2 ml gél. + 3 ml complexe S 1/50

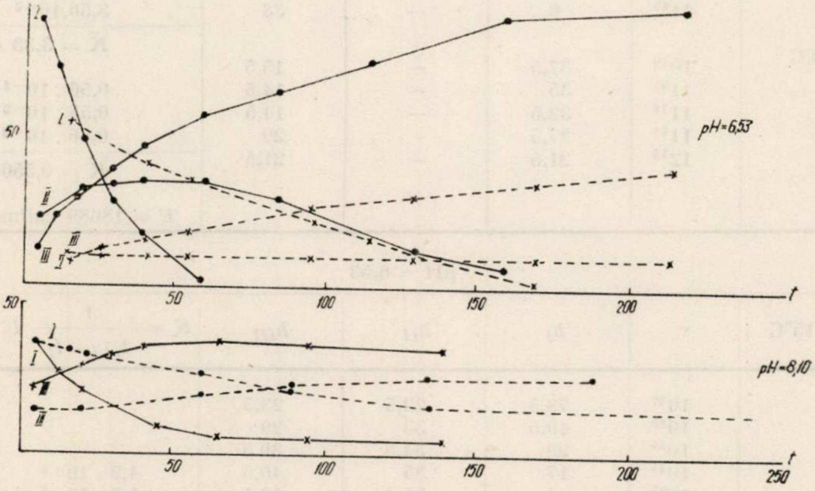


Fig. 2. — Représentation graphique, hauteur des paliers — temps de la transformation du 1,6 $[Co(NH_3)_4Cl_2]HSO_4$:
15 ml tampon B.R + 5 ml $NaNO_3$ 1M + 2 ml gél. + 3 ml
complexe au pH = 6,53 ; t = 15°
t = 0°
pH = 8,10 ; t = 15°
t = 0°
18 ml tampon B.R + 5 ml $NaNO_3$ 1M + 3 ml gél. + 2 ml complexe ;
I — premier palier ; II — deuxième palier ; III — troisième palier.

Le premier palier, à zéro volts, est donné par la réduction Co(III)⟶ Co(II) de l'ion dichlorotétrammine Co(III). La hauteur de ce palier représente donc la quantité non transformée. Le deuxième palier, celui de $-0,3$ V, est donné par la réduction de l'ion chloroaquo qui se forme d'abord et qui se transforme ensuite dans l'ion chlorohydroxo, qui se réduit à son tour en donnant le troisième palier, celui de $-0,7$ V.

L'attribution du deuxième palier à la réduction de l'ion chloroaquo est confirmée aussi par le fait que ce palier se maintient dans le milieu fortement acide et disparaît en milieu alcalin, même au pH $= 8,1$; tandis que le troisième palier, qui est attribué à la forme hydroxo, n'existe pas dans le milieu acide, où la dissociation de la molécule aquo n'a pas

Tableau 1

1.6 $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$

pH = 8,10

$t = 15°C$	τ	h_I	h_{II}	h_{III}	$K = \frac{1}{t_{i+1} - t_i} l_n \frac{h_i}{h_{i+1}}$
	10^{52}	28	—	27	$3,27.10^{-3}$
	11^{00}	21,5	—	30,5	$3,21.10^{-2}$
	11^{10}	15,5	—	33,5	
	11^{20}	11	—	36	$3,36.10^{-2}$
	11^{45}	6	—	38	$3,50.10^{-2}$
					$\overline{K} = 3,33 \cdot 10^{-3}$
$t = 0°C$	10^{50}	37,5	—	15,5	
	11^{02}	35	—	14,5	$0,56 . 10^{-2}$
	11^{16}	32,5	—	14,5	$0,55 . 10^{-2}$
	11^{45}	27,5	—	20	$0,56 . 10^{-2}$
	12^{15}	21,5	—	21,5	$\overline{K} = 0,556 . 10^{-2}$
					$E = 18689$ cal/mol

pH = 6,53

$t = 15°C$	τ	h_I	h_{II}	h_{III}	$K = \frac{1}{t_{1+i} - t_i} l_n \frac{-h_i}{h_{i+1}}$
	10^{17}	73,5	22,5	23,5	
	10^{25}	49,5	33	29	
	10^{35}	29	34,5	39,5	
	10^{45}	17	35	46,5	$4,9 . 10^{-2}$
	11^{05}	1	35	56,5	$5,3 . 10^{-2}$
					$\overline{K} = 5,1 . 10^{-2}$
t = 0°C	10^{20}	49	11	12,5	
	10^{35}	42,5	11	16	$1,11 . 10^{-2}$
	10^{50}	37	11	19	$0,9 . 10^{-2}$
	11^{30}	23	10,5	28	
	12^{05}	12	11,5	29	$1,17 . 10^{-2}$
					$\overline{K} = 1,06 1. 10^{-2}$
					$E = 16.410$ cal/mol

lieu et apparaît seule dans le milieu alcalin quand la dissociation acide se produit instantanément.

La hauteur totale de ces trois paliers représente le courant limite de la réduction Co(III) ⟶ Co(II), donc la quantité totale de Co(III) en solution sous n'importe quelle forme. Mais cette hauteur diminue avec le temps, fait qui montre qu'il y a aussi une réaction parallèle à côté

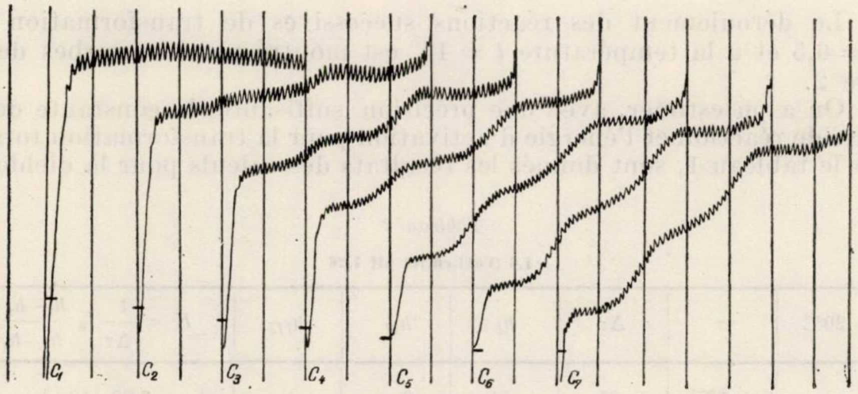


Fig. 3. — Les courbes polarographiques pour 1,6 [$CoCl_2$ en_2]Cl :
pH = 7,26 ; t = 25° ; temps : $C_1 - 15'$; $C_2 - 35'$; $C_3 - 55'$; $C_4 - 95'$; $C_5 - 115'$; $C_6 - 155'$; $C_7 - 195'$; 16 ml tampon B. R + 5 ml $NaNO_3$ 1M + 2 ml gél. + 2 ml complexe.

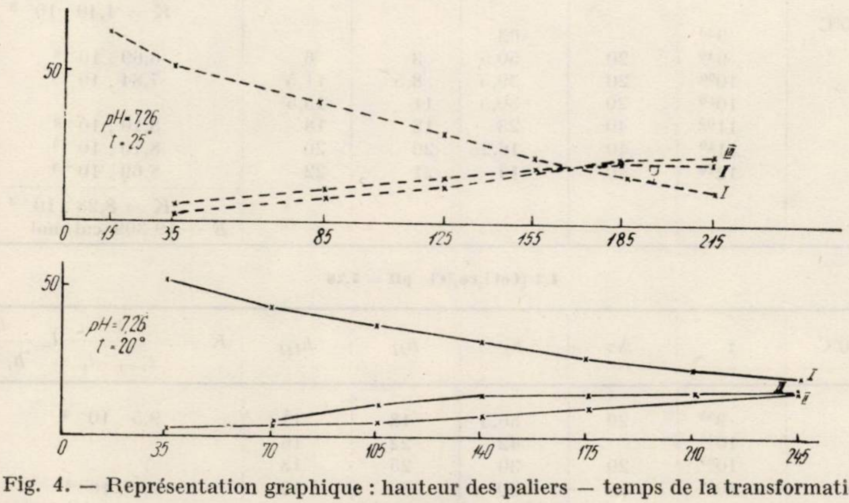


Fig. 4. — Représentation graphique : hauteur des paliers — temps de la transformation pour 1,6 [$CoCl_2$ en_2]Cl :
16 ml tampon B.R + 5 ml $NaNO_3$ 1M + 2 ml gél. + 2 ml complexe :
t = 25° I = premier palier ;
t = 20° II = deuxième palier ;
III = troisième palier.

des réactions successives. Le schéma de ces transformations peut être le suivant :

$$[CoCl_2(NH_3)_4]^+ \begin{array}{l} \nearrow [CoClH_2O(NH_3)_4]^{2+} \rightarrow [CoClOH(NH_3)_4]^+ \\ \searrow \text{un précipité sur la surface du mercure} \end{array}$$

Le déroulement des réactions successives de transformation au pH = 6,5 et à la température $t = 15°$ est montré par les courbes de la figure 2.

On a pu estimer, avec une précision suffisante, la constante de la vitesse de réaction et l'énergie d'activation pour la transformation totale. Dans le tableau 1, sont donnés les résultats des calculs pour la dichloro-

Tableau 2

1.6 $[CoCl_2en_2]Cl$ pH 7,26

$t = 20°C$	τ	$\Delta\tau$	h_I	h_{II}	h_{III}	$K = \frac{1}{\Delta\tau} l_n \frac{h_1-h_2}{h_2-h_3}$
	10^{35}	35	51	3	—	$3{,}99 \cdot 10^{-3}$
	11^{10}		43,5	4	5,5	
	11^{45}	35	37	5	11	$4{,}70 \cdot 10^{-3}$
	12^{20}	35	31,5	7	14	$4{,}24 \cdot 10^{-3}$
	12^{55}	35	26,27	10,5	15	$4{,}72 \cdot 10^{-3}$
	13^{30}	35	22,75	15	15	
$t = 25°C$						$\overline{K} = 4{,}40 \cdot 10^{-3}$
	9^{20}	—	63	—	—	
	9^{10}	20	50,5	3	6	$8{,}69 \cdot 10^{-3}$
	10^{00}	20	39,5	8,5	11,5	$7{,}84 \cdot 10^{-3}$
	10^{20}	20	30,5	11	15,5	
	11^{00}	40	23	18	18	$8{,}10 \cdot 10^{-3}$
	11^{40}	40	16,25	20	20	$8{,}10 \cdot 10^{-3}$
	12^{20}	40	14	21	22	$8{,}69 \cdot 10^{-3}$
						$\overline{K} = 8{,}28 \cdot 10^{-3}$ $E = 19.309$ cal/mol

1.2 $[CoCl_2en_2]Cl$ pH = 7,26

$t = 20°C$	τ	$\Delta\tau$	h_I	h_{II}	h_{III}	$K = \frac{1}{t_{i+1}-t_1} l_n \frac{h_i}{h_i+1}$
	9^{55}	20	56,5	18	11	$9{,}5 \cdot 10^{-3}$
	10^{15}		42	22	16	
	10^{35}	20	30	25	18	
	10^{55}	20	20	30	19	$9{,}1 \cdot 10^{-3}$
$t = 15°C$						$\overline{K} = 9{,}3 \cdot 10^{-3}$
	10^{02}		55	4	9	$6{,}9 \cdot 10^{-3}$
	10^{32}	30	42	7	12	
	11^{02}		31,5	10	15	
	11^{32}	30	13	19	20	$6{,}8 \cdot 10^{-3}$
						$\overline{K} = 6{,}85 \cdot 10^{-3}$ $E = 10.070$ cal/mol

tétrammine Co(III) et on voit que, dans le milieu acide, cette vitesse est plus grande et l'énergie d'activation plus petite qu'en milieu alcalin.

Pour les complexes dichloro-bis(éthylènediamine) Co(III), la transformation en solution a lieu aussi par des réactions parallèles et successives comme le montrent les figures 3 et 4, pour l'isomère *trans*. En comparant ce comportement avec celui de *trans* dichlorotétramine, on voit que la transformation successive chloroaquo → chlorohydroxo bis(ethylènediamine) mène à l'équilibre en arrivant à l'égalité des paliers correspondants.

Les résultats des calculs cinétiques faits pour la transformation totale sont donnés dans le tableau 2.

D'après les valeurs des constantes de vitesse de réaction et de l'énergie d'activation, on peut voir que l'isomère *cis* se transforme plus vite que celui *trans*.

En comparaison avec le dichlorotétrammine, qui a pour la constante de vitesse une valeur de l'ordre de 10^{-2}, le dichloro bis (éthylènediamine) change son ion de chlore, avec la molécule d'eau beaucoup plus lentement, avec une constante de vitesse de l'ordre de 10^{-3}. De mêne, il est intéressant de voir que la dissociation acide qui peut être totale pour le *trans* dichlorotétrammine, au pH = 6,5, et mène à l'équilibre, dans le cas de *trans* dichloro-bis(éthylènediamine) au pH = 7,2 n'est pas influencée par la disposition spatiale *cis-trans*.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 219–231 (1965)

STUDIES ON FURFURAL. XXVI

COMPOUNDS RESULTED FROM FURFURAL WITH ACETONE CONDENSATION*)

DIMITRIE A. ISĂCESCU, ION GAVĂT, CĂLIN STOICESCU, CECILIA VASS
and ILEANA PETRUŞ

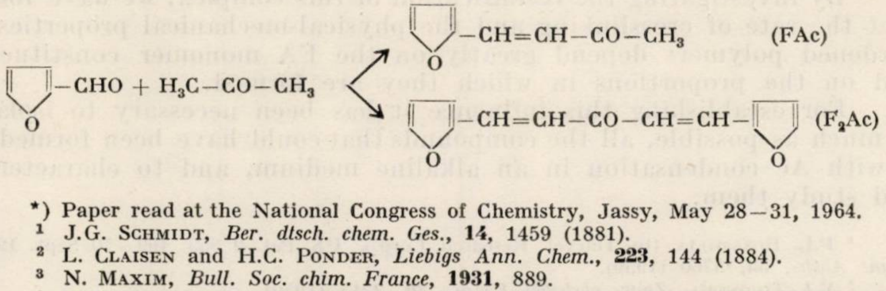
Institute of Physical Chemistry. The Academy of the R.P.R., Bucharest

Received June 23, 1964

The composition of the condensation product of furfural (F) with acetone (Ac) in an alkaline medium has been investigated, in order to establish the constituents of this product. The establishing of the constituent effects on the rate of crosslinking and on the physical-mechanical properties of polymers formed with acid catalysts was followed. It has been proved that the final reaction product of F with Ac is a complex mixture composed of monofurfurylidene acetone (FAc), difurfurylidene acetone (F_2Ac), diacetone alcohol (DAcAl), mesityl oxide (OM) and low molecular polymers. This complex represents the so-called "FA monomer". F reacts with DAcAl producing FAc, F_2Ac, and low molecular polymers, but never leads to the condensation product FDAcAl as mentioned by literature. The presence of DAcAl changes the stability of FAc and F_2Ac. In the reaction of F with OM, FAc and polymers were formed and a small amount of a product which could be FOM.

Lately, the condensation products of furfural with acetone have been extensively used to prepare polymers with high thermal stability and good resistance to acids, alkalies and solvents.

The reaction of furfural with acetone in an alkaline catalysis has been known for a long time[1–5] and depending on reaction conditions monofurfurylidene acetone (FAc) or difurfurylidene acetone (F_2Ac) are produced.



---

*) Paper read at the National Congress of Chemistry, Jassy, May 28–31, 1964.

[1] J.G. SCHMIDT, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **14**, 1459 (1881).

[2] L. CLAISEN and H.C. PONDER, *Liebigs Ann. Chem.*, **223**, 144 (1884).

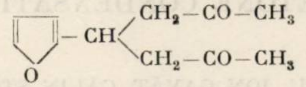
[3] N. MAXIM, *Bull. Soc. chim. France*, **1931**, 889.

[4] V. V. CHELINTSEV and E.K. NIKITIN, *Zhur. obshchei Khim.*, **2**, 224 (1932) ; **5**, 256 (1935).

[5] P.P. SHURMIN, *Zhur. obshchei Khim.*, **5**, 1642 (1935).

In some papers[5,6] mixtures of the two compounds FAc and F_2Ac and low molecular polymers are reported to be produced in amounts depending on high temperature and on great alkali amounts.

In some papers [4,7,8] it is mentioned that under certain conditions furfuryl-diacetone (FAc_2) is formed, but neither the characteristics of the compound nor any derivatives are given.



(FAc_2)

As in the condensation of furfural with acetone, in addition to FAc and F_2Ac which are solid, some other liquid compounds with a high boiling point can be obtained, it has been considered [4] that the liquid compounds could have the structure of FAc and F_2Ac stereoisomers.

The complex mixture resulting from furfural with acetone condensation after the removal of unreacted raw material and of the water introduced or formed therein, is generally used as organo-mineral concrete.

This complex mixture, sometimes called "FA monomer" is transformed into polymers with a three-dimensional structure under the action of some acid catalysts, according to a well-known process applied in industry.

A critical survey of the literature data concerning the preparation of FAc and F_2Ac polymers as well as our preliminary investigations on the preparation of "FA monomer", lead to the conclusion that in the reaction between F and Ac in alkaline medium, FAc, F_2Ac and polymers will always be produced, as the reaction conditions given in literature for each of these compounds are sometimes identical or very much alike.

From all of the published data, it results that in the condensation reaction of furfural with acetone in an alkaline medium a complex mixture is obtained, formed of FAc, F_2Ac, FAc_2, of FAc and F_2Ac stereoisomers as well as of low molecular polymers.

These compounds would be the constituents of the "FA monomer" which, with acid catalysts, is transformed into polymers with a three-dimensional structure.

By investigating the resinification of this complex, we have found that the rate of crosslinking and the physical-mechanical properties of hardened polymers depend greatly on the FA monomer constituents and on the proportions in which they are formed.

For establishing this influence it has been necessary to isolate, as much as possible, all the compounds that could have been formed in F with Ac condensation in an alkaline medium, and to characterize and study them.

---

[6] P.L. Rosamilia (to Harvel Research Corp.), US Pat. 2 853 469 – 70 Sept. 1958; *Chem. Abstr.*, **53**, 5760 (1959).

[7] V.I. Tihonova, *Zhur. obshchei Khim.*, **20**, 2213 (1950).

[8] I.V. Kamenskii and N. Ungurean, *Plasticheskie Massy*, **1960**, 17.

Table 1

Products resulted in the furfural with acetone condensation at varying conditions

No.	Molar ratios			NaOH solution concentration (per cent)	Reaction temperature (°C)	Reaction time (min.)	FAc yield (per cent theoretically)	F_2Ac + polymers (per cent/FAc)
	F	Ac	NaOH					
1	1	1	0.004	4	75—85	30	60.3	42.6
2	1	1	0.006	4	50—53	30	57.3	38.4
3	1	1	0.006	4	75—76	30	61.7	47.6
4	1	1	0.009	4	75—85	30	57.3	51.1
5	1	10	0.014	3	17—27	120	75.5	21.3
6	1	10	0.014	3	41—50	47	58.8	56.2
7	1	10	0.014	3	16—40	77	66.1	38.8
8	1	10	0.075	3	16—20	100	58.8	25.0
9	1	10	0.1	33	19—37	42	58.8	38.8
10	1	50	0.015	3	26	120	91.9	12.0

Our investigations are based on the assumption that the condensation of F with Ac in an alkaline medium occurs stepwise and it involves two groups of reaction producing different compounds.

The first group in which the two reaction partners, F and Ac, react more easily between themselves than they separately do each one with itself, produces, according to literature, FAc, F_2Ac, FAc_2, stereoisomers and low molecular polymers.

These are the main reactions yielding greater amounts of the mentioned compounds, according to the reaction conditions. These reactions are known in literature but are not thoroughly studied.

The second group : the same partner reacts much more easily with itself. These autocondensation compounds formed remain either unchanged or react subsequently, especially with F. These reactions can be considered intermediate or secondary reactions. In both cases, the amounts of compounds formed are always smaller than in the main reactions because they are transformed into other compounds till they reach an equilibrium or are produced in small amounts. The second reaction group and the compounds formed are not mentioned in literature.

MAIN REACTION PRODUCTS

Our preliminary investigations show that FAc and F_2Ac are formed according to the reaction conditions in larger amounts than the other "FA monomer" constituents and are easily characterized according to literature, especially by boiling points and different derivatives. We first tried to reproduce those works referring to the formation reactions of FAc_2 and of FAc and F_2Ac *cis-trans* isomers, but still in the published papers the formation conditions of these compounds and the way of characterizing them are not stated.

Although we always varied the reaction conditions with respect to the reactant molar ratios from 1 : 1 to 1 : 50 moles F : Ac, the NaOH ratios and concentrations, temperature and solvent amounts, and although we carefully performed fractionations and functional derivatives, we have been unable to isolate either FAc_2 or FAc and F_2Ac stereoisomers.

As the isomers can be transformed by heating, we made derivatives also on the crude product purified by washing with water for removing the unreacting products. Although the derivatives were fractionately recrystallized we have not been able to isolate FAc_2 or FAc and F_2Ac isomers.

We have noticed that the mixtures formed from different ratios of FAc and F_2Ac yield liquid mixtures with high boiling points, difficult to crystallize.

The above authors have probably assumed, through analogy with the well-known three-molecular scheme in the case of benzaldehyde with acetone condensation, yielding benzylidene-diacetone, that FAc_2 is produced. On the other hand they have conferred FAc and F_2Ac *cis-trans* structures to liquid compounds with boiling points (90–135°C/0.5 Torr) higher than FAc and lower than F_2Ac.

INTERMEDIATE AND SECONDARY REACTION PRODUCTS

We assume that through the alkaline condensation of F with Ac secondary reaction are also taking place, especially the autocondensation of acetone in an alkaline medium, yielding diacetone alcohol (DAcAl) and mesityl oxide (OM). These compounds are not mentioned in the papers on "FA monomer" or mono- and difurfurylidene acetone.

We have succeeded in isolating these compounds, but DAcAl has always been produced in a larger quantity than OM. The lower the temperature of condensation of F with Ac and the greater the excess of Ac, the easier the DAcAl was produced.

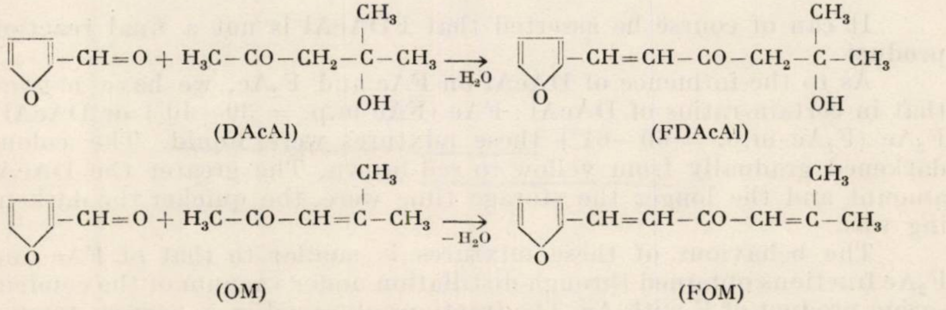
Probably OM is formed during the reaction through dehydration of DAcAl. OM has been identified by its semicarbazone. The isolated DAcAl was identified through conversion into OM and the semicarbazone corresponding to the latter. The DAcAl has also been identified using gas chromatography even if it was present in quantities below

0.2 per cent. In this way DAcAl was found also in vacuum distilled fractions, namely in FAc and sometimes in F_2Ac.

In the reaction of DAcAl with phenyl isocyanate, diphenyl-urea and OM were found and not the corresponding urethan; diphenyl-urea would be formed through the reaction of phenyl isocyanate and water resulting from the DAcAl dehydration.

The presence of DAcAl and OM in the reaction mixture made us investigate whether these compounds did not react subsequently with F under the reaction conditions and whether the presence of these new compounds in FAc and F_2Ac fractions, isolated through distillation under high vacuum, did not influence the stability of FAc and F_2Ac.

This assumption must be verified as in some papers about the condensation of F with ketones, which did not refer to FAc, F_2Ac or "FA monomer", showed that in the reaction of F with DAcAl results in isobutanol-vinyl-(α-furyl)-ketone — furfural-diacetone alcohol — FDAcAl[9, 10] and with OM results in isobutylene-vinyl-(α-furyl)-ketone — furfural-mesityl oxide — FOM,[5, 6, 9, 11] according to the following reactions:



If the two compounds, FDAcAl and FOM, were really formed in our reaction conditions, they would be new constituents of the complex called "FA monomer".

Therefore it must be shown whether these compounds are produced or not and if they are, we must show whether they are main or intermediate reaction products.

We first attempted to obtain FDAcAl. By starting from molar ratios given in papers[9, 10] we obtained a solid compound which decomposed through distillation under vacuum but no definite compound could be isolated. By changing the reaction conditions by modifying the molar ratio F : DAcAl, the amount and concentration of NaOH, the temperature and reaction time, we were able to isolate considerable

---

[9] I.V. Kamenskii, V.I. Itinskii and Iu. I. Korzeneva, *Khim. i Khim. Techn.*, **11**, 89 (1959).

[10] I.V. Kamenskii, I.K. Sanin, V.I. Itinskii and G.D. Krylova, *Plasticheskie Massy*, **1960**, 15.

[11] M.T. Harvey (to Harvel Research Corp.), US Pat. 2 828 275 mar. 1958; *Chem. Abstr.*, **52**, 11474 (1958).

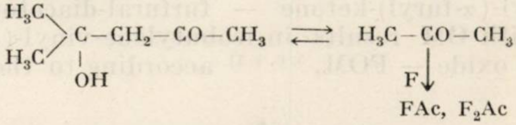
amounts of FAc and F_2Ac, but never a condensation product of F with DAcAl as indicated by [9,10].

If we consider that DAcAl is transformed in the presence of NaOH into acetone with a high rate until it reaches an equilibrium, then obviously FAc and F_2Ac should be produced. Polymers which are always formed in addition to FAc and F_2Ac can result only from the polymerization of these compounds.

The fact that only FAc, F_2Ac and low molecular polymers have been isolated, while the FDAcAl never was, can be explained in two ways :

(a) FDAcAl is an intermediate which is rapidly converted into FAc and F_2Ac.

(b) FDAcAl is not formed because DAcAl is converted into acetone which further reacts with F passing into FAc and F_2Ac according to the equilibrium reaction :



$$(H_3C)_2C(OH)-CH_2-CO-CH_3 \rightleftarrows H_3C-CO-CH_3 \xrightarrow{F} FAc,\ F_2Ac$$

It can of course be asserted that FDAcAl is not a final reaction product.

As to the influence of DAcAl on FAc and F_2Ac, we have noticed that in certain ratios of DAcAl : FAc (FAc m.p. = 39−40°) or DAcAl : F_2Ac (F_2Ac m.p. = 60−61°) these mixtures were liquid. The colour darkened gradually from yellow to red-brown. The greater the DAcAl amount and the longer the storage time were, the quicker the darkening was.

The behaviour of these mixtures is similar to that of FAc and F_2Ac fractions obtained through distillation under vacuum of the condensation product of F with Ac. The fractions obtained in a narrow temperature interval under a vacuum of approximately 1 Torr will rapidly darken, even kept in the dark. The complete removal of DAcAl from FAc and F_2Ac is difficult, even after repeated washings with warm water. These mixtures must have been considered by the above authors as unitary compounds and they attributed them different geometrical structures of the FAc and F_2Ac isomers.

Concerning FOM, we have attempted to repeat the experiments mentioned in papers [5,6,9] and the patent [11], where FOM was formed in the condensation of F with OM. We must mention that the exact reaction conditions, the way of isolating FOM and the yield were given in none of these papers. The values of C and H found for FOM and given in paper [9] are different from those theoretically calculated.

When reproducing these experiments as well as when experimenting in the reaction conditions chosen by ourselves given in the experimental part, we were not able to isolate FOM. We have always been able to identify FAc, a fraction with b.p.$_7$ = 136−138° (supposed as FOM) and low molecular polymers among the condensation products of F with OM. In all the runs, a great amount of OM remained unreacted.

The elemental analysis of the fraction with b.p.$_7$ = 136–138° did not agree with the theoretically calculated one. After purifying through washing with water for removing DAcAl and after redistilling the fraction, the percentage found is closer to that calculated theoretically.

We consider that the mechanism of the condensation reaction of F with OM is particularly determined by the OM conversion into acetone and therefore FAc is always to be found therein.

Probably low molecular polymers result especially from FAc. When the NaOH amount introduced into the reaction is larger, or the reaction temperature is higher, the low molecular polymer amount is also larger.

EXPERIMENTAL

A. *Furfuryl-diacetone (4-(α-furyl)-heptane-dione-2,6)*

The papers [4, 7, 8] mentioning FAc$_2$ did not give the reaction conditions for preparing it. Only furfural : acetone molar ratios, varying widely from 1 : 1 ; 1 : 2 up to more than 100 : 1 (when only FAc$_2$ is formed) are given. Neither the way of characterizing F c_2 is given (b.p., n_D, derivatives, etc.). Therefore, we have tried to repeat the mentioned runs using 1 : 1 ; 1 : 2 ; 1 : 6 ; 1 : 10 and 1 : 50 furfural : acetone molar ratios in different reaction conditions chosen by us, as NaOH ratios and concentrations, different temperatures, etc. The runs are given in table 1 or in paper [12], where the controlled preparation of mono- and difurfurylidene acetone was studied.

The working out of the reaction mixture, after the condensation period shown in table 1 and after cooling, was made as follows : the mixture was neutralised with a 10 per cent acetic acid solution, and volatile fractions were distilled up to 100° under a vacuum of 50 Torr. At the fractionation under vacuum of 5 Torr, the residue, called by us crude product, gives the products shown in table 1. The yield was theoretically calculated as FAc, resulting from the condensation of 1 mole furfural with 1 mole acetone, because FAc is the main reaction product.

In all these runs we could not isolate FAc$_2$, but we always obtained a mixture formed of FAc, F$_2$Ac and low molecular polymers.

As it is known, FAc has a m.p. = 39–40° and F$_2$Ac a m.p. = 60–61°, but their mixtures in definite ratios are liquid products, especially when containing diacetone alcohol. These mixtures were then considered [4] as furfuryldiacetone or FAc and F$_2$Ac stereoisomers.

The presence of diacetone alcohol and water in FAc and F$_2$Ac highly contributes to their darkening, in presence or absence of air and light.

In order to prove this fact, we made mixtures with the following compositions :

FAc per cent	95	85
DAcAl per cent	3	10
H_2O per cent	2	5
	(a)	(b)

The mixtures were made with FAc and DAcAl freshly distilled. Mixture (a) remained solid and darkened less than mixture (b) which was liquid and became red-brown in 24 hours.

---

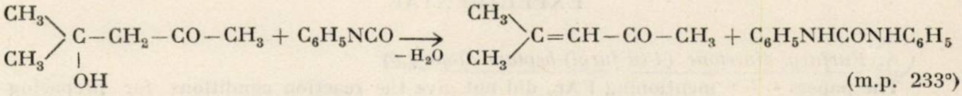
[12] D.A. Isăcescu, I. Gavăt, I.V. Ionescu and C. Stoicescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 233 (1965).

After 30 days of storage in closed flasks, they remained the same : (a) solid and (b) liquid but dark brown.

B. *The isolation of diacetone alcohol and mesityl oxide*

The low boiling fractions isolated in section A were redistilled in order to remove acetone, by boiling at a low temperature. The residue separated in two layers, each being separately worked out. The upper layer was extracted with benzene for removing the solved furfural, then it was saturated with NaCl and extracted again with benzene ; after the removal of benzene, a compound remained, identified as diacetone alcohol through its b.p. and its conversion to mesityl oxide, which gave semicarbazone (mixed m.p. with the semicarbazone of mesityl oxide did not produce depression).

The conversion of diacetone alcohol to mesityl oxide was made in the usual way (distillation on iodine) and by heating with phenyl isocyanate. The diphenyl-urea was also produced :



$$\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>\underset{OH}{C}-CH_2-CO-CH_3 + C_6H_5NCO \xrightarrow[-H_2O]{} \begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>C=CH-CO-CH_3 + C_6H_5NHCONHC_6H_5$$

(m.p. 233°)

The lower layer gave, when redistilled, a fraction with b.p. 120–130° which was identified as mesityl oxide through its semicarbazone.

C. *Attempts of establishing the composition of the condensation product of F with Ac by using gas chromatography*

As there is no analytical method, we attempted to identify the condensation product of F with Ac by using gas chromatography. We used a "Pye" chromatograph with a column 120 cm high with 0.6 cm diameter, with a polyester (glycol and aromatic dicarboxylic acid) as a stationary phase, Celit as a support, with Argon as a carrier gas with a 12 ml/s flow rate, at 175, 185 and 200° and an ionization current of 1250 V.

We always found that FAc and F_2Ac obtained by distillation contained also other compounds. Only FAc and F_2Ac redistilled, recrystallized and held on a porous plate gave distinct characteristic maxima ; pure F_2Ac did not give a characteristic maximum at the above temperature. The F_2Ac was less volatilised, so that FAc could be easily estimated in pure FAc and F_2Ac mixtures.

Pure FAc and DAcAl mixtures (1 ; 0.5 ; 0.25 ; 0.15 per cent DAcAl) as well as FAc, DAcAl and H_2O (85, 10, 5 per cent ; 95, 3, 2 per cent) could be analysed, the compounds were found in the same ratios. With the mixtures of FAc and F as well as FAc and OM we also obtained distinct maxima.

On this basis we attempted the analysis of complex mixtures resulting from the condensation of the F with Ac after removing the unreacted compounds and water. We found that all these mixtures contained small quantities of water, DAcAl and F which prevented a quantitative analysis to be made. F_2Ac and low molecular polymers were estimated only by distilling the mixtures under vacuum. The retention volumes of the analysed components are given below :

Table 2

Compound	Retention volumes, ml
Mesityl oxide	900
Diacetone alcohol	1200
Furfural	1980
Monofurfurylidene acetone	8340

The estimation of the components of some fractions was also investigated by means of the refraction index. Therefore, we made a number of FAc, DAcAl, F and H_2O mixtures in different ratios, determining the refraction index in order to compare the n_D variation of these mixtures with the variation of the fractions isolated through the distillation under vacuum on a column with 10 theoretical plates. The refraction index was determined at 40° because some of the fractions contained FAc with m.p. = 39–40°. FAc-DAcAl (0–100 per cent); n_D variation is linear. An addition of 2 parts water to 100 parts mixture did not influence n_D. In the case of 100 p. FAc-DAcAl with 5 p. F, the mixture presented the same range of values, rather higher. Neither an addition of 2 p. water to 100 p. mixture did influence n_D (fig. 1).

By comparing the refraction index of the fractions isolated through distillation with b.p.$_6$ = 83–95° but separated on straight intervals we found that all contained more than 70 per cent FAc, but we could not make an evaluation of the remaining 30 per cent composed of other compounds. As all these fractions gave a semicarbazone corresponding to FAc (m.p. = 195.5°), it is probably that they also contained DAcAl, traces of F, water and other compounds that would not greatly influence n_D.

Thus neither by using the latter method could we establish the composition of liquid fractions containing FAc in excess.

D. *The condensation products of furfural with diacetone alcohol*

The condensation of furfural with diacetone alcohol according to [9, 10] occurred in 1 : 1 molar ratio, in presence of NaOH 2 per cent reported to the whole reaction mixture. 20 per cent alcoholic NaOH solution was poured over the F and DAcAl mixture, in order to keep the temperature below 30°. When the exothermic reaction ceased, it had to be heated 3–3.5 hr at 90–95° and the reaction product was worked out in the usual way.

We performed these runs again in order to prepare FDAcAl and to compare it as regards its characteristics and derivatives (semicarbazone, phenyl-hydrazone, etc.) with our products with a b.p. over that of FAc.

We have made some changes in the working conditions : a) to prepare a 20 per cent alcoholic NaOH solution we had to add 15 ml water; and b) during the reaction we raised the temperature only to 84°, this being the boiling temperature of the mixture owing to the presence of acetone, formed from DAcAl.

Table 3

Products resulted in the furfural with diacetone alcohol condensation at varying conditions

No.	F/DAcAl	F/NaOH	Reaction temperature (°C)	Reaction time (min.)	Post reaction time	F conversion (per cent)	FAc	F_2Ac	Polymers
1	1 : 1	1 : 0.1	30	15	3 hr at 84°	96	0	0	100
2	1 : 1	1 : 0.1	30	15	0	89.3	60	20	20
3	1 : 1	1 : 0.019	30	35	5 hr at room temperature	91.5	70	15	15
4	2 : 1	1 : 0.007	30	35	3 hr at 84°	96.8	29	29	42
5	2 : 1	1 : 0.007	75	15	0	89.1	40	45	15

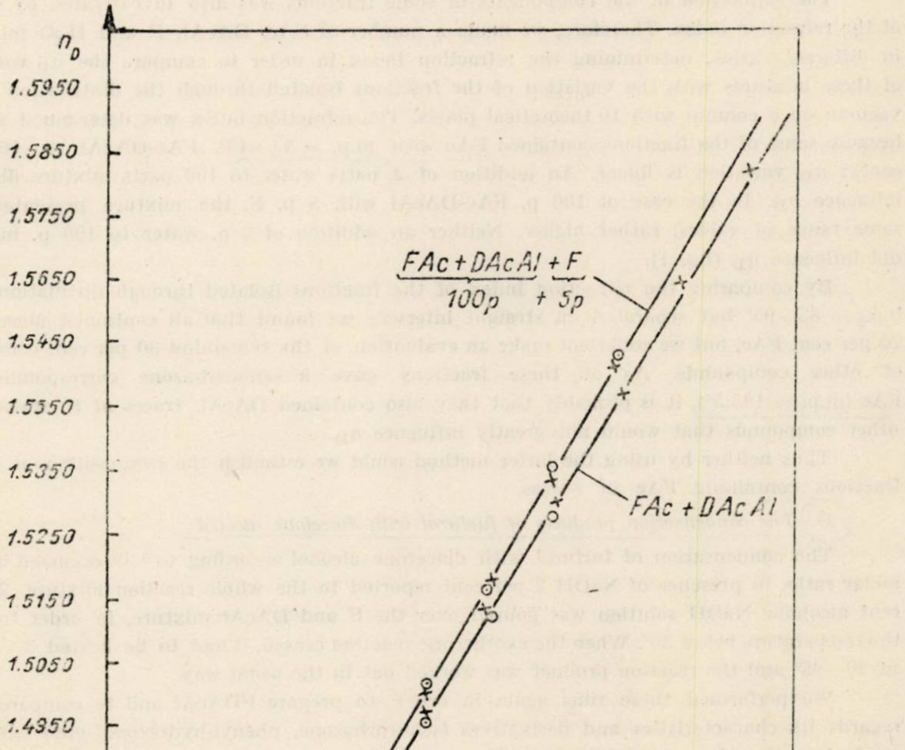


Fig. 1. — The variation of n_D of different mixtures of FAc + DAcAl; and FAc + DAcAl + F. ⊙ With 2 p. H_2O to 100 p. mixture

According to this method [10] in the condensation of F with DAcAl, a solid yellow product with m.p. 96–112° was formed, from which we could not isolate a definite product by distilling it under vacuum, because of its decomposition by heating. During heating, the condensation obviously continued with formation of water.

Thus, we changed the conditions in view of realising whether the FDAcAl formation was not possible. Owing to the resinification of the condensation product of F with DAcAl after heating for 3–3.5 hr at 84° (run no. 1, table 3) we worked under different conditions in order to identify intermediary products which determine resin formation according to [10].

In table 3 is shown that by stopping the reaction immediately after the exothermic reaction and by working it out in the usual way we obtain definite compounds — FAc and F_2Ac — besides low molecular polymers (run no. 2).

Reducing the NaOH amount and prolonging the reaction time at room temperature, the FAc amount increased (run no. 3).

Decreasing the DAcAl and NaOH amounts and working according to [10] we found an increase of F_2Ac and polymer amounts (run no. 4).

Repeating run no. 4 but pouring NaOH solution over the previously heated F and DAcAl mixture at 75°, we found a reduction of polymer content and a better conversion to FAc and F_2Ac.

From these runs it resulted that for greater amounts of NaOH and longer reaction times at high temperature, only low molecular polymers were formed. As the NaOH amount was reduced and the reaction occurred at low temperature for a long time or at high temperature in a short time, definite simple products were formed, respectively FAc and F_2Ac.

In none of these runs could we isolate the condensation product of F with DAcAl mentioned in papers [9, 10]. This is to be expected if we consider that in fact the reaction occurred between F and Ac and thus the resulted compounds were FAc and F_2Ac.

In order to reduce the conversion rate of DAcAl to acetone, we introduced from the beginning different acetone amounts into the reaction mixture. The condensation product of F with DAcAl was not obtained even in these cases. The low molecular polymers formed could be nothing else but the FAc and F_2Ac polymers, resulting after long heating at a high temperature.

E. *The condensation products of furfural with mesityl oxide*

The condensation reaction of furfural with mesityl oxide occurred according to the conditions given in papers [5, 9] and in the patent [11] and also in other conditions we chose in accordance with the runs made for FAc and F_2Ac preparation and published elsewhere. [12]

In paper [5] the formation of resins was especially aimed at; in paper [9] the working conditions were not given. In the last paper, they performed the polymerisation of crude condensation product of furfural with mesityl oxide, this being the only explanation for the non-concordance of elemental analysis found with that theoretically calculated for the mentioned monomers.

For this reason, we worked especially under conditions given in patent [11] but with stepwise introduction of aqueous NaOH solution over the reagent mixture and not by simply mixing the reagents with a NaOH solution.

The working method was: 1 mole furfural and 1 mole mesityl oxide were introduced into a three-necked flask provided with stirrer, condenser and thermometer, and a NaOH solution prepared from 2 g NaOH dissolved in 4 g water was dropwise added under stirring. 5 min. after adding the NaOH solution, an exothermic reaction occurred and the temperature rose to 93°. After 8 min. the temperature began to decrease and the mixture was heated for 1 hr at 95–100° when the mixture was boiling. Afterwards, the reaction mixture was cooled to 40–50° and neutralised up to pH = 7 with a 10 per cent CH_3COOH solution; the uptake of acetic acid was even lower than the theoretical quantity for the whole NaOH quantity introduced, as well as in the condensation of F with Ac in presence of NaOH. When distilling under vacuum, we obtain, besides the unreacting raw compounds, two fractions: I with b.p.$_7$ = 90–110° and II with b.p.$_7$ = 130–140°. Fraction I represents 5 per cent of the crude reaction product and monofurfurylidene acetone was identified through its semicarbazone. This derivative had not been found in literature and had an m.p. = 195.5° (from alcohol). The mixed melting point with the semicarbazone of FAc obtained in another way presented no depression. Fraction II represented 20 per cent of the crude reaction product and was redistilled to obtain a new fraction with b.p.$_7$ = 136–138° which was analysed:

Found: C = 73.5%; H = 6.80%.

Calculated for FOM = $C_{11}H_{12}O_2$: C = 75%; H = 6.81%

Because the elemental analysis did not correspond to FOM we considered that this fraction contained also diacetone alcohol and in order to remove it we washed twice with equal volumes of warm water (40–50°). By redistilling it, we found that the product distilled in the same temperature range (136–138°/7 Torr) and when analysed it gave: C = 75.5%, H = 7.6%.

Thus, by washing with water, the C and H percentage changed but it still did not correspond to FOM.

Fraction 136–138°/7 Torr hardly gave some semicarbazone and in very small amounts.

As we could not definitely isolate FOM, we have tried to find the adequate conditions for the formation of intermediary products from which FOM and polymers can be obtained.

Thus, we consider that by increasing the OM amounts, the formation of FOM was much easier. Working with a F : OM : NaOH = 1 : 4 : 0.05 molar ratio and a 33 per cent NaOH concentration, we were not able to isolate FOM, and we found that despite the OM excess, the reaction product yielded less than a F : OM = 1 : 1 molar ratio. The reaction product contained 40 per cent fraction II (b.p.$_7$ = 136–138°) and 60 per cent polymers.

In the same conditions of reaction but using a 3 per cent NaOH solution, we found that the reaction product was composed of 30 per cent FAc, 10 per cent fraction II and 60 per cent polymers.

By reducing the NaOH amount, but of the same 3 per cent concentration, with a F : OM : NaOH = 1 : 1 : 0.017 molar ratio, we found that the reaction product yield was in the average the same as with a 0.05 NaOH molar ratio, but the percentage of FAc increased considerably and fraction II was not found. A 60 per cent FAc and 40 per cent low molecular polymer mixture was formed.

These runs show that the FOM formation was doubtful and the low molecular polymers resulted especially from FAc.

Thus, the reaction mechanism was predominantly determined by the conversion of OM into acetone.

CONCLUSION

From this paper the following conclusions can be drawn:

1. In the condensation of furfural with acetone in the presence of alkali furfuryldiacetone is not formed and we could not identify any mono- or difurfurylidene acetone, stereoisomers.

2. Diacetone alcohol and mesityl oxide are formed, but these are not reacting further with furfural to form isobutanol-(α-furyl)-vinyl-ketone or isobutylene-(α-furyl)-vinyl-ketone as mentioned in literature.
3. By the condensation of furfural with diacetone alcohol, mono- and difurfurylidene acetone and the corresponding low molecular polymers were formed and by the condensation of furfural with mesityl oxide, monofurfurylidene acetone and low molecular polymers were formed and in some cases small amounts of a fraction appeared showing an elemental analysis very close to that of isobutylene-(α-furyl)-vinyl-ketone.
4. In this way, the approximate composition of the so-called "FA monomer" was established as a function of the conditions of the condensation reaction of furfural with acetone.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 233–244 (1965)

STUDIES ON FURFURAL. XXVII

CONTROLLED SYNTHESIS OF FURFURAL-ACETONE MONOMERS*)

DIMITRIE A. ISĂCESCU, ION GAVĂT, ION V. IONESCU and CĂLIN STOICESCU

Institute of Physical Chemistry. The Academy of the R.P.R., Bucharest

Received June 23, 1964

The controlling of the condensation reaction of furfural (F) with acetone (Ac) in an alkaline medium was investigated in order to obtain monofurfurylidene acetone (FAc) and difurfurylidene acetone (F_2Ac) with maximum yields. Parameters influencing the formation of FAc, respectively the F_2Ac were established and a reaction mechanism was given. On the basis of the results obtained, a continuous process for the two monomer syntheses was drawn up.

In a previous paper [1] we have shown that in the condensation of furfural (F) with acetone (Ac) in sodium hydroxide catalysis, a complex mixture of products was obtained, formed of unreacted furfural and acetone, water, monofurfurylidene acetone (FAc), difurfurylidene acetone (F_2Ac), diacetone alcohol (DAcAl), mesityl oxide (OM), and also low molecular polymers.

From our investigations on the crosslinking and the physical-mechanical properties of the three-dimensional polymers obtained through resinification with acid catalysts of the condensation products of furfural with acetone, it results that these properties were favourably influenced especially by FAc and F_2Ac and unfavourably by DAcAl and OM which were present in the condensation product.

These results compelled us to find the optimum conditions of controlling the condensation reaction in order to obtain the highest yield either of FAc or of F_2Ac, as required, and the smallest yield of DAcAl and OM.

In order to establish these conditions we have started from the literature data presented in table 1 separately for FAc and F_2Ac.

The general characteristic of the methods to prepare FAc is based on a high variation of the molar ratios, 1—60 moles Ac : 1 mole F and on the addition of the catalyst solution over the F and Ac mixture

---

*) Paper read at the National Congress of Chemistry, Jassy, May 28—31, 1964.

[1] D. A. Isăcescu, I. Gavăt, C. Stoicescu, C. Vass and I. Petruș, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 219 (1965).

Table

Litera

Authors	Molar ratio				
	F	Ac	NaOH	H_2O	EtOH
FAc					
J. G. Schmidt [2]	1	2.6	0.25	283	—
L. Claisen and A. C. Ponder [3]		2.6	0.36	283	—
N. Maxim [4]		4.4	0.55	55.5	—
Cr. J. Leuck and L. Ceyka [5]		2.25	0.16	43.4	—
A. G. Serebrenikova [6]		4	0.12		—
P. P. Shurmin [7]		2.5 4−5	0.15 0.30	— —	— —
I. V. Kamenskii and Ungurean N. [8]		6	0.1	—	—
V. V. Chelintsev and E. K. Nikitin [9]		2−60	?	—	—
P. L. Rosamilia [10]		1	0.0237	0.21	—
F_2Ac					
L. Claisen and A. C. Ponder[3]		0.5	0.375	106.8	24.16
I. V. Kamenskii and Ungurean N. [8]		0.5	0.25	—	2.17
V. V. Chelintsev and E. K. Nikitin [9]		0.40 0.45	?	—	—
P. P. Shurmin [7]		0.2	0.06	—	—
N. Maxim and I. Copuzeanu [11]		FAc 1	0.75	166.6	65.2

1

ture data

Concentration of the NaOH solution per cent	Reaction temperature °C	Reaction time	Yield characteristics
10	slight heating on water bath	?	70 per cent FAc m.p. 37.5°
10	room temperature	24 hr.	66 per cent distilled FAc
10	room temperature	24 hr.	? b.p.$_{18}$ = 120°
33	10°	4 hr.	60–66 per cent FAc
2	room temperature maximum 35°	30 min.	65–70 per cent FAc m.p. 38–39° recrystallized
? ?	{ −2° { room temperature	{ 2 hr. { 18 hr.	63 per cent FAc b.p.$_{34}$ = 136° 15.5 per cent F_2Ac 9 per cent polymers
1–3	maximum 20°	2 hr.	70 per cent FAc m.p.37°
10	?	?	?
4	20–65° 80–93°	33 min. 55 min.	33 per cent FAc 50 per cent F_2Ac 17 per cent polymers.
?	room temperature	The time in which the NaOH solution was introduced	90 per cent FAc and F_2Ac reported to F
10 alcoholic	20–25°	?	96–97 per cent F_2Ac
10	—	?	?
—	−2°	?	?
10	room temperature	?	95 per cent F_2Ac

(except[8]). The reactions were carried out approximately at room temperature (except[10]) the yields being at most 70 per cent FAc.

We can classify the literature data in 3 groups:

The first group[2-5] has the following characteristics: a) the use of water as a solvent, in high molar ratio limits compared to a low variation of the F : Ac : NaOH ratios; b) a great concentration of the NaOH solution, and c) a long reaction time.

The second group[6-8] whose characteristic is the lack of water or any other solvent and a slight decrease of the NaOH amount. Moreover in[8] the F and Ac mixture was introduced over the NaOH solution, contrary to all the other methods.

In the third group[9,10] the lack of solvents and the use of extreme molar ratios was noticed i.e. a great quantity of Ac (1F : 60 Ac : ? NaOH)[9] and a small quantity of Ac and NaOH (1 F : 1 Ac : 0.0273 NaOH).[10] Moreover, in[10] the reaction temperature was the highest, between 20° and 93° and the final reaction product contained approximately 33 per cent FAc, 50 per cent F_2Ac and 17 per cent polymers.

The general characteristic of the methods of preparing the F_2Ac[3,7,8,9,11] is a less wide variation of the F : Ac molar ratios than for FAc, these ratios being generally stoichiometric 1 F : 0.5 Ac, reactions occurring at room temperature with yields of 60—90 per cent or over 90 per cent.[8]

The literature data can be classified into 4 groups:

The first one[10] is characterized by the use of a solvent mixture (water and ethyl alcohol). The reaction occurs during the introduction of the NaOH solution and is determined by maintaining the temperature at 20—25°.

The second group[8] is characterized by the use of the alcoholic NaOH solution and by the addition of the F and Ac mixture over the NaOH solution, conversely to the other methods.

In the third group[7,9] the lack of solvents and the use of a smaller Ac quantity than 0.5 moles (1 F : 0.2—0.45 Ac) are observed. Thus, the reaction occurs with an excess of furfural. No other data are given.

The fourth group[11] is a special way of preparing F_2Ac, as FAc is used instead of Ac. The paper is highly interesting because, as it will be seen, FAc can be considered as an intermediary product in the preparation of F_2Ac.

---

[2] J.G. Schmidt, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **14**, 1459 (1881).

[3] L. Claisen and H.C. Ponder, *Liebigs Ann. Chem.*, **223**, 144 (1884).

[4] N. Maxim, *Bull. Soc. chim. France*, **1931**, 889.

[5] Cr. J. Leuck and L. Ceyka, *Org. Synth.*, **1**, 283 (1956).

[6] A.G. Serebrenikova, *Zhur. priklad. Khim.*, **25**, 1238 (1952).

[7] P.P. Shurmin, *Zhur. obshchei Khim.*, **5**, 1642 (1935).

[8] I.V. Kamenskii and N. Ungurean, *Plasticheskie Massy*, **1960**, 17.

[9] V.V. Chelintsev and E. K. Nikitin, *Zhur. obshchei Khim.*, **2**, 224 (1932); **5**, 256 (1935).

[10] L. Rosamilia (to Harvel Research Corp.), US Pat. 2 853 469—70 Sept. 1958; *Chem. Abstr.*, **53**, 5760 (1959).

[11] N. Maxim and I. Copuzeanu, *Bul. Soc. Chim. România*, **16**, 118 (1934).

In the mentioned papers, no explanation was given on all experimental conditions or on the parameters influencing the formation of mono- or difurfurylidene acetone. On this basis, we have begun a systematic investigation of the parameters influencing the condensation reaction of furfural with acetone controlling either the formation of FAc or F_2Ac.

EXPERIMENTAL

In a mixture of furfural, acetone and solvent in the molar ratios and at the temperature shown in the tables 2—5, a 4—10 per cent sodium hydroxide solution was added as shown in the tables. The exothermic reaction was controlled by cooling or was allowed to reach the temperature given in the tables. After the given reaction time has elapsed, the mixture was cooled down to 20° and neutralised with a 10 per cent acetic acid solution up to pH = 7. When the mixture had an initial pH = 7, at the end of the reaction the pH was below 7 for smaller catalyst quantities and the pH was varying between 8 and 10 for higher catalyst quantities used.

The neutralised product was distilled at a normal pressure in case the reaction occurred with an excess of acetone, whereas at 1 : 1 furfural : acetone molar ratio, a water layer was first separated.

After the Ac was distilled, in case an excess of acetone was used, or after the separation of the water layer, in case the stochiometric F : Ac molar ratio was used, the reaction product was sometimes washed twice with equal volumes of water. We found that washing with water is necessary for higher yields of FAc and F_2Ac and for reducing the amount of low molecular polymers formed during the distillation.

The small amounts of reagents and water remaining in the reaction mixture were removed through distillation in vacuum at 50—60 Torr. The FAc distillation was made at 5—7 Torr and F_2Ac at 0.5—1.5 Torr.

In all our experiments we obtained a distillation fraction with lower b.p. than FAc, formed of a mixture of FAc, DAcAl, traces of furfural and water. Another distillation fraction with b.p. higher than FAc was obtained and this represents a mixture of FAc, F_2Ac and DAcAl. The larger the amouts of fractions were, the more diacetone alcohol was formed (and was not removed by washing). The amount of DAcAl was larger during the condensation with considerable acetone excess at room tmperature.

As there is no analytical method for the evaluation of FAc and F_2Ac in presence of F, Ac and DAcAl, we have established the FAc and F_2Ac yields through distillation ; of course these yields were actually higher. Still at great variations of the reaction conditions, these data are useful for establishing a comparison and for reaching a conclusion.

FAc and F_2Ac distillation was carried out on small quantities of the crude product, under the highest vacuum obtainable and preferably in an inert gas atmosphere.

We point out that during the distillation FAc and F_2Ac polymerize partially in the presence of air. As the quantity to be distilled and the distillation temperature were higher and as the time of distillation was longer, the quantity of polymers formed during the distillation increased.

An analytical method for the evaluation of FAc and F_2Ac is to be elaborated.

The reaction conditions for the controlled preparation of FAc and F_2Ac are given in the tables included in this paper. For FAc, the molar ratios of F : Ac : NaOH were varied in absence of solvents (table 2) or in presence of water or ethyl alcohol (table 3). For F_2Ac, in most runs, the stoichiometric molar ratio 1 F : 0.5 Ac was maintained; the NaOH amount and the solvent nature as well as the solvent amounts were varied: water

Table 2

The preparation of monofurfurylidene acetone in absence of solvents

No.	Molar ratio		Reaction temperature (°C)	Reaction time (min.)	Distilled FAc (g)	F_2Ac + polymers *) (g)
	F/Ac	NaOH				
1	1/10	0.014 (solution 3 per cent)	17–27	120	103	22
2			16–40	77	90	35
3			41–50	47	80	46
4		0.075 (solution 3 per cent)	6–20	100	80	20
5			16–29 45	100 60	65	60
6		0.1 (solution 33 per cent)	19–37	42	80	45
7	1/50	0.015 (solution 3 per cent)	26	120	125	15

*) The quantities of FAc, F_2Ac and polymers were reported to 1 mole F (M.W. = 96)
The addition of the NaOH solution was made during 5–7 min.

Table 3

The preparation of monofurfurylidene acetone in presence of solvents

No.	Molar ratio			Reaction temperature (°C)	Reaction time (min.)	FAc (g)	F_2Ac (g)	Polymers (g)
	F/Ac	NaOH *)	solvent					
1	1/1	0.004	H_2O 6.8	75–85	30	82	18.0	16
2		0.006		50–53	30	78	22	8
3				75–78	30	84	20.8	18
4				75–85	30	79	17.4	20
5			13.3	81–86	15	80	21	6
6		0.009	6.8	75–85	30	78	33.6	6
7		0.003	EtOH 1	75–77	30	28	53.4	26

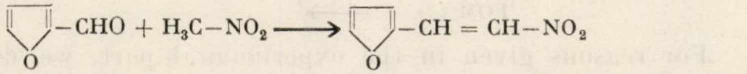
*) A 4 per cent NaOH solution was used. For no. 7 a 4 per cent alcoholic NaOH solution was used.
The NaOH solution was introduced during 5 min.

(table 4), various alcohols (table 5), nonpolar or low-polar solvents. With solvents that do not dissolve and dissociate NaOH, a part of the NaOH added as an aqueous solution was deposited on the reaction flask walls, thus reducing the catalytic effect.

Polar solvents such as chlorobenzene, nitrobenzene and nitromethane were used which obviously favour the formation of F_2Ac and reduce the amount of FAc, contrary to nonpolar or low-polar solvents, which gave approximately equal yields of FAc and F_2Ac.

Of course, with non-ionizing solvents, the yields of FAc and F_2Ac were smaller, especially with nonpolar or low-polar solvents.

With nitromethane, the condensation reaction of F with Ac did not yield FAc and F_2Ac; only a little amount of 1-(2-furyl)-2-nitroethylene was formed as a result of the condensation of F with CH_3NO_2:



This compound has a m.p. = 71–72° and was obtained by Saikachi and Hoshida[12] through the condensation of F with CH_3NO_2 in presence of concentrated aqueous NaOH solution. The 1-(2-furyl)-2-nitroethylene prepared in this way did not lead to a decrease of the m.p. when mixed with the compound isolated by us. Our yield was lower beacuse we had worked with very small quantities of NaOH as compared with those used in the Saikachi and Hoshida method.

In all condensation reactions, we have noticed that by neutralising the reaction mixture to pH = 7, a smaller quantity of acid was needed than that corresponding to the NaOH introduced. This involves the existence of compounds partially blocking the NaOH. Such compounds would be 2-furoic acid or ketone enoles present in the ketones or formed during the reaction.

The 2-furoic acid, together with furfuryl alcohol would be formed through a Cannizzaro reaction of furfural, but we have not been able to identify these compounds so far. It is possible, however, that these compounds had not been formed or might have resulted in so small amounts that during the working out of the mixture the compounds were lost and could not be isolated in a pure form to be identified.

Ketone enoles could not be identified either. Their existence is more probable, as the neutralised reaction products, non-washed with water, gave more resins than those having been washed.

The formation of enolates might have been the cause of a small yield in the condensation of furfural with OM with a 1 : 4 molar ratio in presence of small amounts of NaOH. This reaction would occur better with a 1 : 1 molar ratio. In this case a mixture of compounds was formed which contained also FAc, as it was shown in another paper. [1]

RESULTS AND DISCUSSION

The study of the controlled condensation reaction of F with Ac in an alkaline catalysis (NaOH) led us to the assumption that the overall condensation reaction is actually formed from at least six reactions, which can be represented in the following general scheme :

---

[12] H. Saikachi and H. Hoshida, *Yakugaku Zasshi*, **78**, 917 (1958); *Chem. Abstr.*, **52**, 20113 (1958).

$$\text{I.}\quad 2\ \mathrm{Ac} \rightleftarrows \mathrm{DAcAl} \longrightarrow \mathrm{OM} + \mathrm{H_2O}$$

$$\text{II.}\quad \mathrm{F} + \mathrm{Ac} \longrightarrow \mathrm{FAc} + \mathrm{F_2Ac}$$

$$\text{III.}\quad \mathrm{F} + \mathrm{DAcAl} \longrightarrow \mathrm{FAc}$$

$$\text{IV.}\quad \mathrm{F} + \mathrm{OM} \longrightarrow \mathrm{FOM}\ (?) + \mathrm{FAc}$$

$$\text{V.}\quad \mathrm{F} + \mathrm{FAc} \longrightarrow \mathrm{F_2Ac}$$

$$\text{VI.}\quad \left.\begin{array}{l} \mathrm{FAc} \longrightarrow \\ \mathrm{F_2Ac} \longrightarrow \\ \mathrm{FOM}\ (?) \longrightarrow \end{array}\right|\ \text{low molecular polymers}$$

For reasons given in the experimental part, we did not write also the disproportionating reaction of F to furfuryl alcohol and 2-furoic acid, as resulting from a Cannizzaro reaction.

The percentages of the six reactions, respectively of the resulted compounds depend especially on the following parameters :

a) F : Ac : NaOH molar ratios ;
b) temperature and reaction time ;
c) presence or absence of solvents, their nature and quantities ;
d) order of the reagent introduction.

As the six reactions are simultaneous it results that whatever the molar ratios and the reaction conditions may be, a complex mixture is always formed especially of FAc, F_2Ac, DAcAl and low molecular polymers (tables 2–5).

By studying the mentioned parameters, we have found that the best working way is the addition of the NaOH solution over the F and Ac mixture, both in absence or presence of solvents.

Analysing the conditions which favour the six reactions the following results were noticed :

Reaction I was favoured by an excess of Ac, especially over 20 moles Ac : 1 mole F, at room temperature (15–25°) in presence of small amounts of NaOH, in the range of hundredths of moles and in a long time (2 hr.), (table 2, no. 1, 4, 7). At 50 moles Ac : 1 mole F a great amount of DAcAl was formed besides FAc and the other products. From this mixture, 180 g pure DAcAl was isolated through distillation, that means 6.2 per cent as regards the Ac used (table 2, no. 7).

OM is formed by dehydration of DAcAl which is formed as an intermediary product during the condensation of F with Ac.

Reaction II gives two compounds : FAc and F_2Ac. Their proportion depends on the reaction conditions.

FAc predominates (over 60 per cent yield) at a molar ratio F : Ac = 1 : 1, when the reaction occurred in presence of some thousandths of NaOH moles and 7.1 H_2O moles (6.8 moles added and 0.3 moles from the NaOH solution), at a temperature of 75–85°, in 30 min. (table 3, no. 1, 3, 4, 6).

Approximately the same yield is given in the literature [2] when working with a F : Ac = 1 : 2.6 molar ratio, 0.25 NaOH moles, 288 water moles, with slight heating.

FAc was obtained with a yield of over 90 per cent, using only a very great excess of Ac, 25−50 moles Ac : 1 F mole, with some hundredths of NaOH moles (0.015 moles), 1 water mole (of the NaOH solution), at room temperature and a 2 hr. reaction time (table 2, no. 7).

F_2Ac predominates (72−79 per cent yield) when the F : Ac molar ratio is 1 : 0.5, with some thousandths of NaOH moles, 1−2 alcohol moles and 0.3 water moles (of the NaOH solution) at the temperature of 75−85° and 9−35 min. reaction time (table 5, no. 3,5).

Table 4

The preparation of difurfurylidene acetone (F_2Ac) in presence or absence of water

No.	Molar ratio				Reaction temperature °C	Reaction time (min.)	FAc (g)	F_2Ac (g)	Polymers (g)
	F	Ac	NaOH*	H_2O					
1	1	0.5	0.005	7	75−91	36	39	30	5
2			0.005	0.28	19−25	40	59	10	20
3			0.005	0.055	20−65 46−48	9 30	38	33	20
4			0.02	0.28	18−26	35	44	14	35
5			0.02	0.55	18−24	66	48	20	23
6			0.14	0	20−41 20−22	7 31	10	60	25
7			0.14	0	18−20	139	15	52	28
8	1	0.44	0.14	0	17−22	140	10	56	29
9	1	0.55	0.11	0	20−45	23	44	17	35

*) For no. 1−5,9 a 4 per cent aqueous NaOH solution was used
For no. 6,8 a 10 per cent aqueous NaOH solution was used
For no. 7 a 10 per cent aqueous : alcoholic (1 :1) NaOH solution was used
The NaOH solution was introduced during approximately 30 min.

F_2Ac yield decreased to 50−56 per cent (table 4, no. 7, 8) when alcohol was not added and in presence of larger quantities of NaOH (0.14 moles and 3 moles water added with the catalyst). With smaller quantities of NaOH, the F_2Ac yields decreased and the FAc amounts increased (table 4, no. 3) especially at the room or at a little higher temperature.

Table 5

The preparation of difurfurylidene acetone in presence of different alcohols

No.	Molar ratio			Reaction temperature	Reaction time (min.)	F_2Ac	Polymers
	F/Ac	NaOH*	solvent				
1	1/0.5	0.0013	EtOH 96% 1	75–82.5	12	62	30
2		0.0025	1	75–82.5	14	64	28
3		0.0025	2.3	75–85	35	79	14
4		0.0050	2.3	75–85	42	64	26
5		0.0013	EtOH abs. 1	75–82	9	72	25
6		0.0030	1	50–56	36	66	34
7		0.0030	MeOH 1.5	50–54	37	35	34
8		0.0030	1.5	70–75	13	73	23
9		0.0030	BzOH 0.41	75–96	22	45	21
10		0.030	0.41	99–101	20	58	25

*) For no. 1–4 a 4 per cent aqueous NaOH solution was used
For no. 5–10 a 2 per cent alcoholic NaOH solution was used
The NaOH solution was introduced during approximately 5 min. In every synthesis an amount of 1–3 g FAc was also isolated.

From the above discussion and the data shown in the tables the following is to be pointed out:

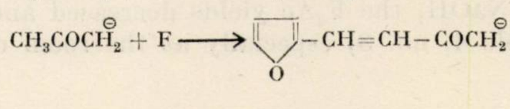
At a high temperature, 75–85°, the reaction occurred with very small amounts of catalyst in the range of thousandths of NaOH moles in 30 min. At a temperature of 15–25°, greater amounts of catalyst are needed in the range of hundredths or tenths of NaOH moles and a longer reaction time (2 hr.).

At the temperature of 75–85° the reaction is controlled by the solvent nature (water or alcohol).

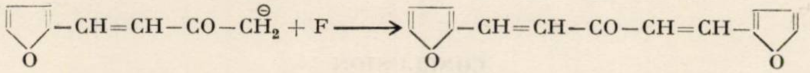
We observed that F_2Ac was formed even in the conditions of preferential formation of FAc, i.e. with a F : Ac 1 : 1 molar ratio. This means that the reaction rate for the formation of F_2Ac is faster than the FAc one or than an intermediary product is formed during the reaction which favoured the formation of FAc or F_2Ac.

We consider that the second assumption is more probable and that the intermediary product is the FAc anion formed through the Ac anion.

$$CH_3COCH_3 + B \longrightarrow CH_3COC\overset{\ominus}{H_2} + B\overset{\oplus}{H}$$



The FAc anion is less stable in water than in alcohol and therefore in alcohol F_2Ac is formed almost exclusively.



The polar and nonpolar solvents which did not dissolve the NaOH lead to the decrease of the catalytic activity of NaOH. As a polar type we have used chlorobenzene and nitrobenzene which controlled the condensation reaction leading to the F_2Ac formation, whereas non-polar or low-polar solvents as benzene, petroleum ether, ethyl ether, ligroin, led to the formation of equal quantities of FAc and F_2Ac.

Reaction III was investigated in a previously published paper[1] and we found that it was not the condensation compound FDAcAl — that was formed, but other compounds, namely FAc, F_2Ac and polymers and their proportion depended on the molar ratios of F, DAcAl and NaOH as well as on the temperature and the reaction time.

It is doubtless that DAcAl remained as such because it was always found in the condensation products of F with Ac or with DAcAl.[1]

Reaction IV gave only to a little extent FOM (whose elemental analysis did not exactly correspond to that theoretically calculated). The FAc and polymers (probably formed from FAc and F_2Ac) were also to be found in this reaction.

Reaction V was carried out by Maxim and Copuzeanu[11] with equimolecular quantities of FAc and F and in presence of 166 moles of water, 65 moles of alcohol and 0.75 moles of NaOH (reported to 1 mole F). Despite our conditions being completely different, the F_2Ac formation by this way was not improbable.

Reaction VI shows the formation of the low molecular polymers which always resulted from intermediary products. Polymer amounts increased along with the quantity of NaOH, the temperature and the condensation reaction time of F with Ac.

The introduction of F and Ac mixture over the NaOH solution means in fact carrying out the condensation in presence of large quantities of NaOH, especially when adding the first quantities of the mixture of F and Ac, this favouring the formation of great amounts of low molecular polymers. Therefore we could not obtain F_2Ac with a 96—97 per cent theoretical yield as mentioned.[8]

The temperature and the distillation time highly influenced the polymer formation. The higher the temperature and the longer the distillation time were, the greater were the amounts of low molecular polymers as compared with those formed during the reaction.

The polymers formed were dissolved in FAc and F_2Ac thus masking their presence; the polymers had softening points between 40° and over 200°, so that in certain phases they could be taken for FAc or for F_2Ac, considering their melting points.

According to our studies we elaborated two processes : a discontinuous and a continuous one [13] for obtaining the controlled preparation of FAc, F_2Ac or a mixture of these monomers.

CONCLUSION

The condensation reaction of furfural with acetone in presence of alkalies can be controlled towards the predominant formation of mono- or difurfurylidene acetone varying the F : Ac : NaOH molar ratios, the temperature and the solvent nature.

With a stoichiometric F : Ac molar ratio, at 75–85°, very small amounts of NaOH and a short reaction time, the reaction can be controlled towards the formation of FAc (60–70 per cent) if water is present or towards F_2Ac (over 80 per cent) if alcohol is present.

The polar solvents of nitro- or chloro-derivative type, controlled the reaction towards F_2Ac, while nonpolar or low-polar solvents of aromatic or aliphatic hydrocarbon type controlled the reaction towards the formation of a mixture of FAc and F_2Ac in approximate equal quantities.

---

[13] RPR Pat. 47 185 Febr. 21, 1964.

Revue Roumaine de Chimie. 10, 245–255 (1965)

STUDIES ON FURFURAL. XXVIII

STUDIES ON DETERMINATION OF MONO- AND DIFURFURYLIDENE ACETONE BY SPECTROPHOTOMETRY IN ULTRAVIOLET

DIMITRIE A. ISĂCESCU and INGRID REBEDEA

Laboratory of Physical Chemistry of Macromolecules, University of Bucharest

Received July 13, 1964

In view of determining the main constituents of "FA monomer", FAc and F_2Ac were determined as such and in mixture, through spectrophotometry, by using a V.S.U-1 Zeiss type spectrophotometer. The spectrum of FAc, respectively of F_2Ac was established in ethanol solutions. On the basis of the spectra obtained the quantities of FAc and F_2Ac were determined in various mixtures.

Since the whole condensation product of furfural (F) with acetone (Ac) in the NaOH catalysis, sometimes called "FA monomer", and used in the agglomeration of mineral paddings (by resinification in acid medium) in order to obtain special concretes without cement (plastic concrete), is a complex mixture of mono-furfurylidene acetone (FAc), difurfurylidene acetone (F_2Ac), alcohol di-acetone (DAcAl), mesityl oxide (OM), and unreacted F and Ac, and low polymers, imposed a more exact determination of the constituents of this product.

This determination was needed first of all in order to find the best conditions for directing the reaction of condensation of F with Ac which should lead to a larger ratio of FAc and F_2Ac, and a lower ratio of (DAcAl) and (OM) because the resinification is positively influenced by FAc and F_2Ac and negatively by DAcAl and OM existing in the "FA monomer".

Secondly, the rapid determination of the constituents in different moments of the reaction was indispensable for the study of the condensation of F with Ac.

For these reasons it was necessary to find a rapid method in order to determine the 6 constituents of the "FA monomer".

In literature such a method is not described. The determination of F, FAc, F_2Ac, Ac, DAcAl and OM was carried out by the method of light absorption in ultraviolet.

As the main constituents of the "FA monomer" which influence mostly the resinification are FAc and F_2Ac, and as the absorption spectra in ultraviolet are not known, we first studied the FAc and F_2Ac absorption in ultraviolet as such and in the presence of other constituents.

At the same time we determined the F spectrum unknown in ethanolic solution.

The literature deals with absorption spectra in ultraviolet of F aqueous solutions[1] and of Ac, DAcAl and OM[2] ethanolic solutions.

EXPERIMENTAL

Monomers

In the experiments we used chemically pure FAc and F_2Ac, obtained by us from synthesis products, by repeated washings with water, purification by passing through a column containing active sorbents, and recrystallisation.

FAc in the form of needle-like colourless crystals, was characterized by absorption spectrum in infrared[3]; m.p. = 40° and $n_D^{40} = 1.5820$

F_2Ac crystals are rosette shaped, light yellow coloured, characterized by absorption spectrum in infrared[3]; m.p. = 59–60° and $n_D^{60} = 1.7247$.

F colourless liquid, characterized by infrared spectrum[3]; b.p.$_{12\ Torr}$ = 66° and $n_D^{20} = 1.5264$.

Ac pro-analysis purified by distillation b.p. = 56° $n_D^{28} = 1.3591$.

DAcAl purified by distillation at low pressure b.p.$_{1-2\ Torr}$ = 48° and $n_D^{20} = 1.4227$.

Solvent ethylic alcohol pro analysis freshly distilled.

Apparatus

The absorptions of light were measured by a VSU-1 Zeiss spectrophotometer, using 0.2 thick quartz tubes.

PROCEDURE

The determination of the position of the maximum of absorption and of the molar coefficients of absorption of F, FAc and F_2Ac was carried out in ethanolic solutions.

As these compounds absorb very much, we used diluted solutions, whose concentration was of the order of 10^{-4} mols per litre.

The readings were made between 210 mμ and 430 mμ and on their basis we determined ε_{max} and λ_{max}.

The curve *E* was plotted against λ and the application of Beer's law was verified for 4 concentrations.

The study of absorption spectra for the solutions of F, FAc and F_2Ac in ultraviolet, was separately carried out for each monomer: F, FAc and F_2Ac.

---

[1] M. V. Simanskaia and V. A. Slavinskaia, „Analiticheskoe opredelenie furfurola", Izdat. Akad. Nauk Letonskoi S.S.R., Riga, 1961, p. 122.

[2] A. Basinski and A. Narebska, *Roczniki Chem.*, **35**, 31 (1961).

[3] D. A. Isăcescu and Victoria Ursu, *Rev. Roumaine Chim.* (to be published).

On the basis of the results obtained we determined FAc and F_2Ac in the binary mixture and F, FAc and F_2Ac in the ternary mixture.

Finally we studied the influence of Ac, DAcAl and OM on the determination of F, FAc and F_2Ac.

RESULTS AND DISCUSSIONS

From the study carried out it results that whatever the nature of the monomers F, FAc or F_2Ac, of their existence, separate or in mixture, we can always determine F, FAc and F_2Ac by absorption in ultraviolet.

The results are presented and discussed under the following 4 aspects studied by us.

1. *The absorbtion spectra of the monomers*

We studied the absorption spectrum of each monomer in part F, FAc and F_2Ac for 4 concentrations: $C_1 = 0.00002$; $C_2 = 0.00005$; $C_3 = 0.0001$ and $C_4 = 0.00012$ monomer for a litre of solution.

The wavelengths (λ) for which the maximum absorption was observed are: $\lambda_{\max F} = 272\ m\mu$; $\lambda_{\max FAc} = 316\ m\mu$ and $\lambda_{\max F_2Ac} = 370\ m\mu$.

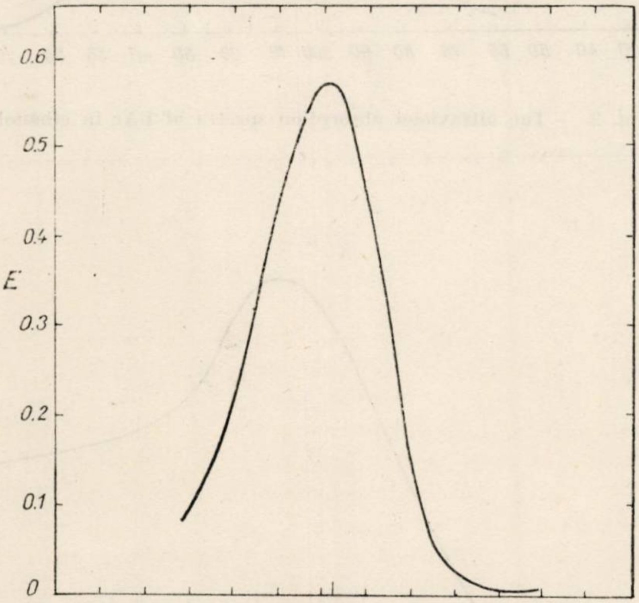


Fig. 1. — The ultraviolet absorption spectra of furfural in ethanol.

The figures for maximum absorption coefficents obtained of C_1, C_2, C_3 and C_4 are identical and for their determination the concentration $C_3 = 0.0001$ mol g/l was chosen.

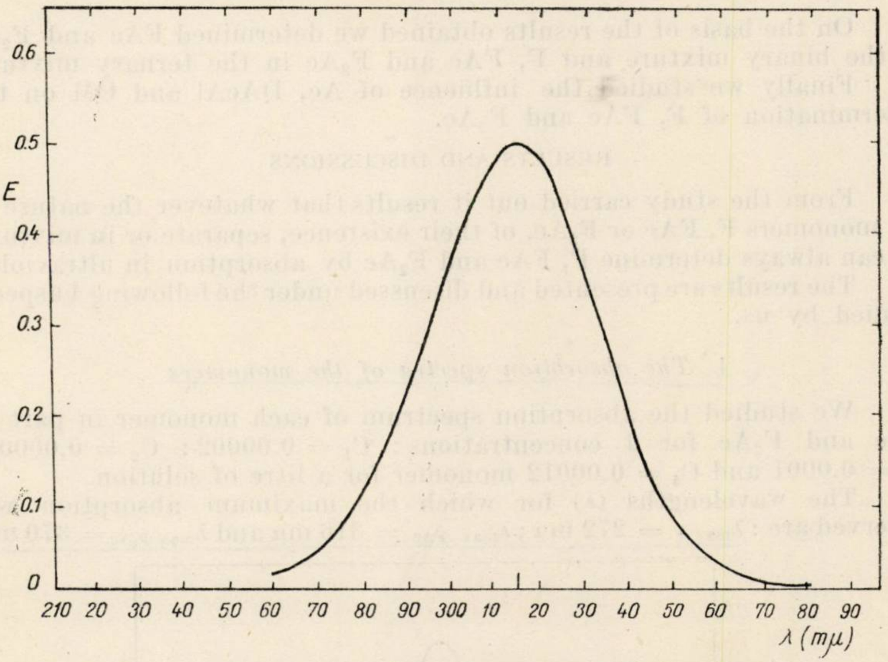


Fig. 2. — The ultraviolet absorption spectra of FAc in ethanol.

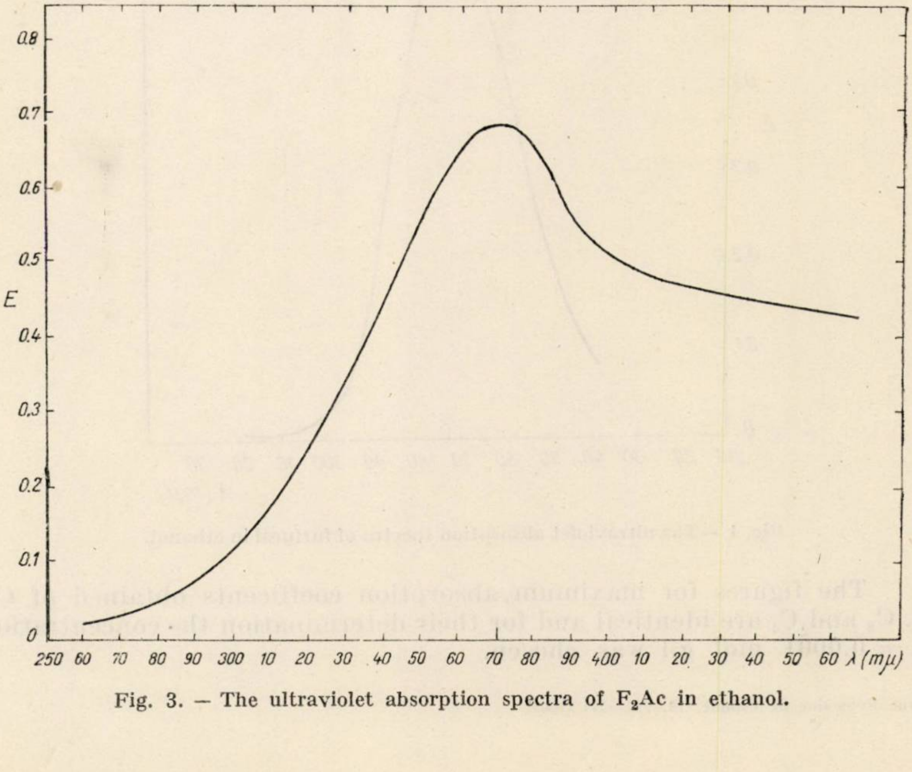


Fig. 3. — The ultraviolet absorption spectra of F_2Ac in ethanol.

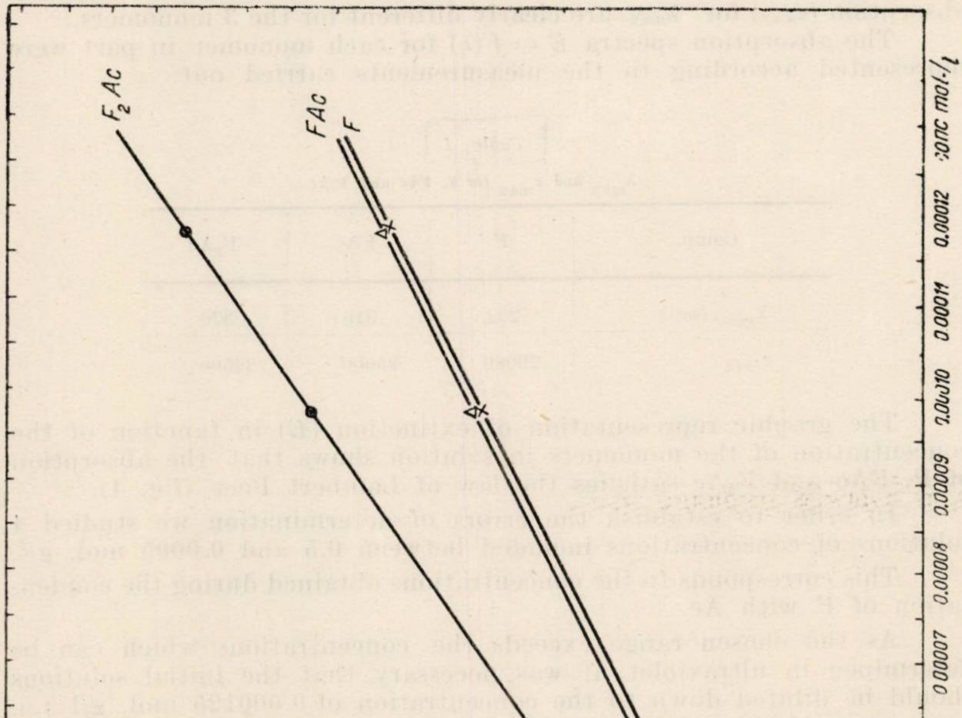


Fig. 4. — Lambert-Beer's law for F, FAc and F_2Ac.

As it can be seen in table 1 the molar coefficients for maximum absorption (ε_{max}) for λ_{max} are clearly different for the 3 monomers.

The absorption spectra $E = f(\lambda)$ for each monomer in part were represented according to the measurements carried out.

Table 1

λ_{max} and ε_{max} for F, FAc and F_2Ac

Comp.	F	FAc	F_2Ac
λ_{max} (mμ)	272	316	370
ε_{max}	29000	25000	34500

The graphic representation of extinction (E) in function of the concentration of the monomers in solution shows that the absorption of F, FAc and F_2Ac satisfies the law of Lambert Beer (fig. 4).

In order to establish the errors of determination we studied 4 solutions of concentrations included between 0.5 and 0.0005 mol. g/l.

This corresponds to the concentrations obtained during the condensation of F with Ac.

As the chosen range exceeds the concentrations which can be determined in ultraviolet, it was necessary that the initial solutions should be diluted down to the concentration of 0.000125 mol. g/l i.e. to a concentration of the order 10^{-4} mol. g/l.

From our measurements we calculated the concentrations for the diluted solutions, on whose basis we calculated the concentrations which correspond to the initial solutions.

The results and the errors obtained between the calculated and the found concentrations are presented for FAc in table 2 and for F_2Ac in table 3.

Table 2

The initial and final concentration of FAc

Initial concentration in mol/l for		Extinction λ (mμ) 316	Final concentration in mol/l for		Error % FAc
initial solution	diluted initial solution		diluted solution	initial solution	
0.5	0.000125	0.628	1.2575×10^{-4}	0.503	0.6
0.5×10^{-1}		0.631	1.2625×10^{-4}	0.505×10^{-1}	1
0.5×10^{-2}		0.627	1.255×10^{-4}	0.502×10^{-2}	0.4
0.5×10^{-3}		0.625	1.25×10^{-4}	0.5×10^{-3}	—

Table 3

The initial and final concentrations of F_2Ac

Initial concentration in mol/l for		Extinction λ (mμ) 380	Final concentration in mol/l for		Error % F_2Ac
initial solution	diluted initial solution		diluted solution	initial solution	
0.5	0.000125	0.836	1.255×10^{-4}	0.502	0.4
0.5×10^{-1}		0.839	1.26×10^{-4}	0.504×10^{-1}	0.8
0.5×10^{-2}		0.832	1.25×10^{-4}	0.5×10^{-2}	—
0.5×10^{-3}		0.832	1.25×10^{-4}	0.5×10^{-3}	—

By analysing them we see that in the range of studied concentration, the maximum error is 1%.

In the error concerning the figure showing the determination of the monomers are also included the dilution errors.

2. *Determination of FAc and F_2Ac in the binary mixture*

Knowing the absorption spectra of FAc and F_2Ac we passed to the determination of absorption in ultraviolet for FAc and F_2Ac in 3 ethanolic solutions containing a mixture of 1 FAc/0.5 F_2Ac mol. g/l (table 4).

The determinations were performed for $\lambda_{\text{FAc max}} = 316$ mμ and for $\lambda_{F_2Ac} = 380$ mμ and not 370 mμ, which is $\lambda_{\max}$ F_2Ac.

This selection was made in order to satisfy the condition that one of the substances should absorb the maximum and the second the minimum for both wavelengths chosen.

The calculations were made according to the system I:

$$\text{I.}\quad \begin{cases} \mu_{(\lambda_1)} = \varepsilon^{(x)}_{(\lambda_1)} \cdot X + \varepsilon^{y}_{(\lambda_1)} \cdot Y \\ \mu_{(\lambda_2)} = \varepsilon^{(x)}_{(\lambda_2)} \cdot X + \varepsilon^{y}_{(\lambda_2)} \cdot Y \end{cases}$$

in which:

$X =$ conc. FAc mol. g/l $\qquad Y =$ conc. F_2Ac mol. g/l

$\lambda_1 = 316$ mμ for FAc $\qquad \lambda_2 = 380$ mμ for F_2Ac

$\mu_{(\lambda_1)}$ and $\mu_{(\lambda_2)}$ are the absorption coefficients of the solution containing FAc and F_2Ac for λ_1 and λ_2.

$\varepsilon^{x}_{(\lambda_1)}$ and $\varepsilon^{x}_{(\lambda_2)}$ are the absorption coefficients of FAc for λ_1 and λ_2

$\varepsilon^{y}_{(\lambda_1)}$ and $\varepsilon^{y}_{(\lambda_2)}$ are the absorption coefficients of F_2Ac for λ_1 and λ_2

The results and the errors of determination are given in table 4.

As it is seen in table 4, the errors amount to maximum 1%.

3. *Determination of F, FAc and F_2Ac in the ternary mixture*

By choosing the concentrations of the three monomers F, FAc and F_2Ac we took into account the conditions existing when condensing F with Ac in alkaline medium namely that from 1 mol of F under certain circumstances we can obtain 0.5 mols FAc and 0.25 mols F_2Ac.

The wavelengths for the ternary mixture were chosen according to the same criterion as for the binary mixture.

The three wavelengths chosen were : 272 mμ ; 316 mμ and 380 mμ.

The calculations were made following the system II :

$$\text{II.}\begin{cases}\mu_{(\lambda_1)} = \varepsilon^x_{(\lambda_1)}\, X + \varepsilon^y_{(\lambda_1)} \cdot Y + \varepsilon^z_{(\lambda_1)} \cdot Z\\ \mu_{(\lambda_2)} = \varepsilon^x_{(\lambda_2)}\, X + \varepsilon^y_{(\lambda_2)} \cdot Y + \varepsilon^z_{(\lambda_2)} \cdot Z\\ \mu_{(\lambda_3)} = \varepsilon^x_{(\lambda_3)}\, X + \varepsilon^y_{(\lambda_3)} \cdot Y + \varepsilon^z_{(\lambda_3)} \cdot Z\end{cases}$$

in which all the notations have the meanings shown in system I, only that there interferes a new unknown Z which in this case is F.

Table

The initial and final concentrations

	Calculated concentration in mol/l for				Extinction λ (mμ)	
	initial solution		initial diluted solution			
	FAc	F_2Ac	FAc	F_2Ac	316	380
C_1	0.700	0.350	0.7×10^{-4}	1.75×10^{-4}	0.353	1.165
C_2	0.400	0.200	0.4×10^{-4}	1.0×10^{-4}	0.201	0.670
C_3	0.200	0.100	0.2×10^{-4}	0.5×10^{-4}	0.100	0.333

Table

The initial and final concentrations o

	Calculated concentration in mol/l for						Extinction for λ (mμ)		
	initial solution			initial diluted solution					
	F	FAc	F_2Ac	F	FAc	F_2Ac	272	316	380
C_1	0.350	0.264	0.132	0.35×10^{-4}	0.264×10^{-4}	0.66×10^{-4}	0.206	0.133	0.443
C_2	0.300	0.400	0.200	0.30×10^{-4}	0.400×10^{-4}	1.0×10^{-4}	0.176	0.202	0.673
C_3	0.200	0.460	0.230	0.20×10^{-4}	0.460×10^{-4}	1.15×10^{-4}	0.118	0.233	0.776
C_4	0.150	0.700	0.150	0.75×10^{-4}	0.700×10^{-4}	0.75×10^{-4}	0.441	0.354	0.506

The results and the errors of determination are given in table 5. From the table we can see that the errors are comprised between 1 and 1.5 per cent.

4. *The influence of Ac, DAcAl and OM concerning the determination of F, FAc and F_2Ac*

In order to establish the influence which can be exerted by the presence of Ac, DAcAl and OM concerning the determination of F, FAc and F_2Ac we made the absorption spectra of Ac and DAcAl for the ethanolic solutions 0.1 mol. g/l and the absorption spectra of OM for the ethanolic solution 0.000073 mol. g/l (fig. 5, 6 and 7).

When drawing the absorption spectra of Ac, DAcAl and OM we used the indications given in literature for ethanolic solutions of Ac, DAcAl and OM.

Taking into account these indications we determined the molar absorption coefficients of the ethanolic solutions of Ac, DAcAl and

4

of binary mixture of FAc + F_2Ac

Final concentration in mol/l for				Error %	
diluted solution		initial solution			
FAc	F_2Ac	FAc	F_2Ac	FAc	F_2Ac
0.7056×10^{-4}	1.75×10^{-4}	0.706	0.350	0.8	—
0.402×10^{-4}	0.005×10^{-4}	0.402	0.201	0.5	0.5
0.200×10^{-4}	0.5×10^{-4}	0.200	0.100	—	—

5

ternary mixture of F + FAc + F_2Ac

Calculated concentration in mol/l for						Error %		
diluted solution			initial solution					
$F \times 10^{-4}$	$FAc \times 10^{-4}$	$F_2Ac \times 10^{-4}$	F	FAc	F_2Ac	F	FAc	F_2Ac
0.354	0.265	0.665	0.354	0.267	0.133	1	1.1	0.7
0.303	0.404	0.01	0.303	0.404	0.202	1	1	1
0.203	0.465	1.165	0.203	0.465	0.233	1.1	1	1.3
0.76	0.708	0.76	0.152	0.708	0.152	1.3	1.1	1.3

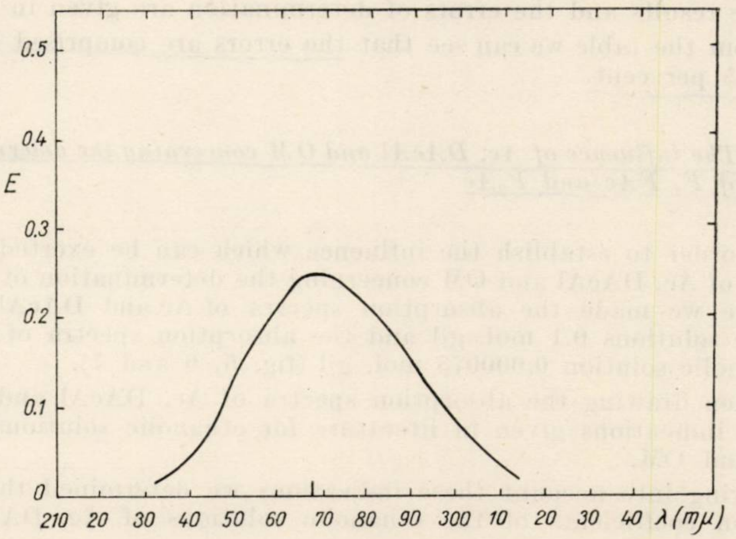


Fig. 5. — The ultraviolet absorption spectra of acetone in ethanol.

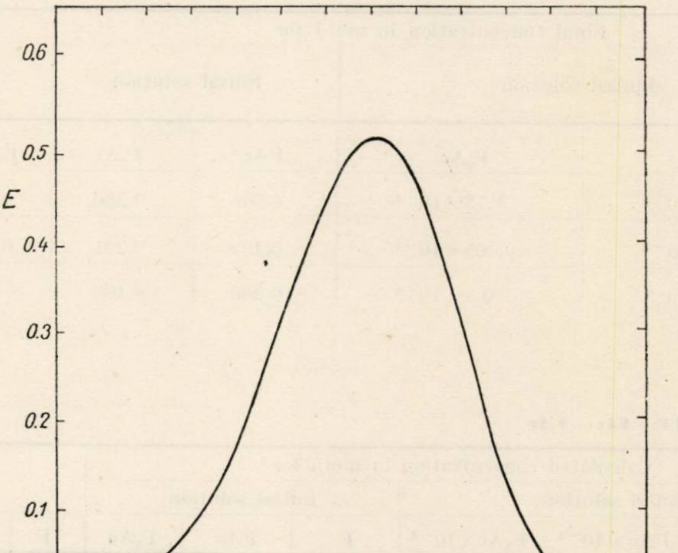


Fig. 6. — The ultraviolet absorption spectra of diacetone alcohol.

OM for 3 wavelengths: 235 mμ; 267.5 mμ; 275.5 mμ obtaining the results presented in table 6.

Table 6

The molar absorption coefficients max. of Ac, DAcAl and OM

λ_{max} (mμ)	235	267.5	275.5
Ac	8.75	13.0	10.75
DAcAl	14.25	21.6	26.25
OM	9836	548	42

If from the data given in table 6 we take into account only the molar coefficients of maximum absorption (ε_{max}) for λ_{max}, then we observe that OM, DAcAl, Ac have very small values for ε_{max}, of the order of tens or at most of thousands, which are completely different from those of F, FAc and F_2Ac. At the same time the maximum wavelengths are different, as it can be seen from table 7.

Table 7

The molar absorption coefficients max. of F, FAc, F_2Ac, Ac, DAcAl and OM

λ_{max} (mμ)	OM	Ac	DAcAl	F	FAc	F_2Ac
	235	267.5	275.5	272	316	370
ε_{max}	9836	13.00	26.25	29000	25000	34800

It results that Ac, DAcAl and OM cannot have any influence on the determination of F, FAc and F_2Ac by absorption of light in ultraviolet.

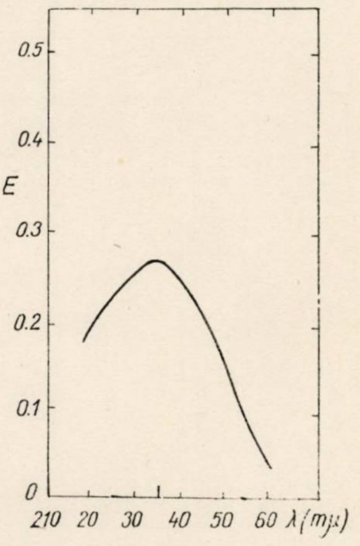


Fig. 7. — The ultraviolet absorption spectra of mesityl oxide.

CONCLUSIONS

From the paper we concluded the following:

1. F, FAc and F_2Ac have for λ_{max}, molar absorption coefficients clearly different from one another.
2. The absorption spectra of F, FAc and F_2Ac satisfy Beer's law.
3. F, FAc and F_2Ac can be determined both separately and in binary or ternary mixture.
4. Ac, DAcAl and OM do not influence the determination of F, FAc and F_2Ac when present in the mixture.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 245—255 (1965)

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 257–267 (1965)

STUDIES ON FURFURAL. XXIX

THE STRUCTURE OF MONO- AND DIFURFURYLIDENE ACETONE POLYMERS

DIMITRIE A. ISĂCESCU, I. GAVĂT and VICTORIA URSU

Institute of Physical Chemistry. The Academy of the R.P.R., Bucharest

Received July 28, 1964

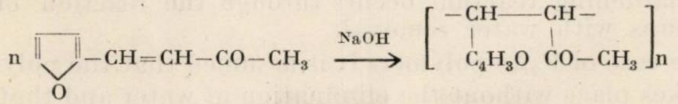
It was shown by means of infrared spectra that the FAc polymer samples hardened with BzS ac. has the furan ring open.

In the case of F_2Ac polymers the opening of the furan ring takes place gradually either during hardening in presence of BzS ac. or by heating with infrared radiations. The opening of the ring is achieved only after heating the products hardened with BzS ac. with infrared radiations.

The polymers of FAc and F_2Ac with F did not show in their infrared spectra the presence of the furan ring. That means that these monomers had opened their rings during the polymerisation with BzS ac. and by heating with infrared radiations.

From monofurfurylidene acetone (FAc) and difurfurylidene acetone (F_2Ac) polymers were obtained both in basic and acid catalysis. In basic catalysis polymers with low molecular weight were obtained which are thermoplastic and soluble in solvents, while in acid catalysis there were obtained insoluble and infusible polymers with cross-linking structure.

For the first type, Mangini and Andrissano[1] suggest that the polymers are formed through the mechanism of vinylic polymerisation :

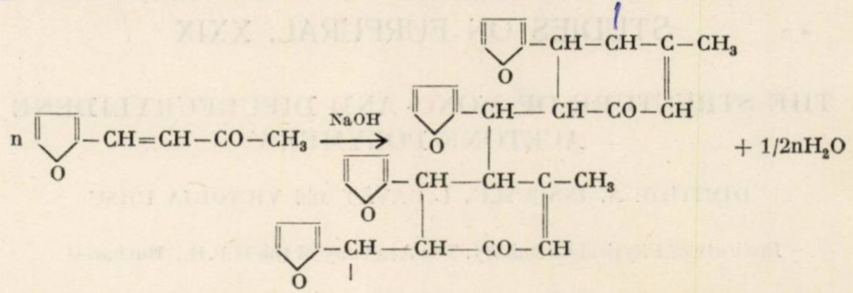


while Kamenskii and Ungurean[2] propose another mechanism, namely through the formation of C–C linkages at the double bonds, and by condensation with elimination of water through the reaction between the CO and CH_3 groups with formation of new double bonds:

---

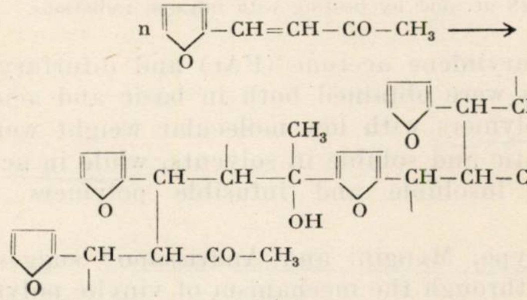
[1] A. Mangini and R. Andrissano, *Ann. Chim. Appl.* (Italy), **34**, 47 (1944).

[2] I.V. Kamenskii and N. Ungurean, *Plasticheskie Massy*, **1960**, 17.



The structure of FAc polymers hardened with acid catalysts is described in paper [3] in which the monomers are mixed with 5 per cent benzene sulfonic acid (BzS ac.), the mixture being heated at different temperatures (70–100°) and kept for different periods times (20–60 min.). Based on experimental data the conclusion was drawn that in the reaction of the FAc hardening participate the carbonyl group, the ethylenic bond and the hydrogen in the α position of the furan ring.

From the infrared spectrum (I.R.) the author assumes that the hardened polymer, preserves in its structure the furan ring and some of the carbonyl groups. Based on these, the following structure is suggested for the hardened polymer with participation in the polymerisation reaction of all double bonds.



The hardening reaction occurs through the reaction of $\rangle CO$ and $-CH_3$ groups with water removal.

In the case of F_2Ac polymers it is assumed that the polymerisation reaction takes place without the elimination of water and that the crosslinking structure is made through the pair of ethylenic double bonds.

In another paper [4] on furfural (F) we stated that during the autoxidation of F in the presence of oxygen, polymers with open furan rings were formed. We presume that even in the case of FAc and F_2Ac polymers it is probable that the furan rings open partially during the polymerisation of these monomers with acid catalysts.

---

[3] N. UNGUREAN, Thesis, Chem. Techn. Inst. D.I. Mendeleev, Moscow, 1959.

[4] D.A. ISĂCESCU, I. GAVĂT, C. STOICESCU and M. STERESCU (to be published).

EXPERIMENTAL

In our previous papers [5,6] we showed that during the condensation of F with acetone (Ac) in the presence of NaOH, a complex mixture is formed, which consist of mono- and difurfurylidene acetone, diacetone alcohol, mesityl oxide and low molecular polymers. According to the reaction conditions, in the reaction product various quantities of unreacted raw materials and water remain. From this complex mixture the two monomers FAc and F_2Ac can not be isolated in a pure form.

The purifying of the monomers was possible only by passing those solutions in various solvents through columns filled with a mixture of aluminium oxide (chromatography degree) and active charcoal [7].

In this way we isolated a FAc with m.p. 40.5° which agrees with the elemental analysis, and which does not show the presence of other compounds in the gas chromatography; F_2Ac had after purification a m.p. of 60.5° and also agreed with the elemental analysis.

The polymerisation of mono- and difurfurylidene acetone was carried out either with 5 per cent benzene sulfonic acid (BzS ac.) or by means of infrared radiations. The polymerisation of these monomers catalyzed with BzS ac. was also carried out by using a mixture of F and FAc respectively F_2Ac in the ratios shown in table 1.

The condensation product of F with Ac consisting of 50 per cent FAc, 30 per cent F_2Ac and 20 per cent FAc and F_2Ac low molecular polymers, which is sometimes called "FA monomer", was also polymerized with BzS ac., after the removal of unreacted raw and dehydration products.

Some of these polymers hardened with BzS ac. were irradiated with infrared radiations in order to complete the polymerisation.

For all the irradiations with infrared ray we used the same heating conditions:

3 hr. up to	40°
3 hr. at	40°
1 hr. up to	50°
3 hr. at	50°

1/2 hr. cooling at room temperature.

The irradiation was continued the next day:

2 1/2 hr. up to	80°
10 1/2 hr. at	80°

1/2 hr. cooling down to the room temperature.

---

[5] D.A. Isăcescu, I. Gavăt, C. Stoicescu, C. Vass and I. Petruş, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 219 (1965).

[6] D.A. Isăcescu, I. Gavăt, I. Ionescu and C. Stoicescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 233 (1965).

[7] D.A. Isăcescu, V. Ursu, I. Rebedea and F. Tomuş (to be published).

Table

The preparing conditions of

No.	Constituents and ratio (w/w)			Resinification				
				by heating with infrared radiations			with BzS ac.	
				time				
	F	FAc	F_2Ac	from purification* up to the beginning of the resinification by heating	of irradiation	temp °C	conc %	temp °C at which the hardening occurs
1.	F							
2.	polymer F							
3.		FAc pa						
4.		FAc pa		5 days	24 hr	30–80		
5.		FAc pa					5 recryst.	40
6.	F 1.25	FAc 8.75					5 techn.	30
7.			F_2Ac pa					
8.			F_2Ac pa	2 days	24 hr	30–80		
9.			F_2Ac pa				5 recryst.	60
10.			F_2Ac pa				5 recryst.	60
11.	F 1.25		F_2Ac 8.75				5 techn.	30
12.	F 1.25		F_2Ac 8.75				5 techn.	30
13 .	F 1	"FA monomer" 8					5 techn.	20–22

*) The FAc (pa) and F_2Ac (pa) were stored in the dark between two filter paper sheets.

With the polymers thus prepared infrared spectra were obtained by using a UR-10 spectrophotometer. We worked within the 600 and 4000 cm^{-1} range with samples obtained from a mixture of 0.5 per cent monomer or polymer in KBr; the samples were transformed into pellets by pressing.

1

FAc and F_2Ac polymers

Heating with infrared radiations of the samples hardened with BzS ac.			Infrared spectra			
			monomer	polymer		Fig. No.
			storage time			
storage time at room temperature before irradiation	time of irradiation	temp. °C	from purification	from hardening	from irradiation	
						4
				52 days		2;3;4
			1 day			1
					1 day	2
				12 days		1
62 days	192 hr	30–80			225 days	3
			1 day			5;6
					6 days	5
				9 days		5
2 days	24 hr.	30–80			53 days	7
				458 days		6
11 days	24 hr.	30–80			446 days	6
7 days	24 hr.	30–80			12 days	7

RESULTS AND DISCUSSION

According to the infrared spectra of the FAc and F_2Ac polymers as well as of the mixture of these monomers with and without F, we noticed that the absorption spectra of these polymers were changed; by comparing these spectra with those of the starting monomers the following results were obtained for each case.

By comparing the I.R. spectrum of FAc (p.a.) polymer hardened with 5 per cent BzS ac. with that of pure FAc monomer we observed (fig. 1) the disappearance from the polymer spectrum of the characteristic bands of the furan ring[8] and the presence of the absorption bands of the carbonyl group (1720 cm^{-1}) as well as of those of the double bonds (1620 cm^{-1} and 1660 cm^{-1}).

However if the FAc polymer is obtained by the resinification of FAc with infrared radiations the presence of a new band placed between 3300—3680 cm^{-1} was observed in its absorption spectrum (fig. 2), a band assigned to the associated OH. In the same region and namely at 3559 cm^{-1} there appears also the absorption band for hydroperoxides. The existence of the latter in FAc polymers could not be pointed out, because the polymers are insoluble and therefore the usual methods of peroxide determination could not be used.

In paper[4] we could follow the formation of hydroperoxide during the autoxidation of F with oxygen and could determine them. From the autoxidated F we isolated polymers with the same aspects as those obtained from FAc and with infrared spectra very much alike (fig. 2).

We also made mixtures of FAc and F in the 8.75 : 1.25 ratio which were hardened with 5 per cent BzS ac. and the resulted polymers were irradiated with infrared radiations using the above described method. The infrared spectrum of those polymers are very much alike to that of the polymers formed in the autoxidation of F as it can be seen from figure 3.

The infrared spectrum of pure F is shown in figure 4 on purpose of comparing it with that of the autoxidated F.

The disappearence of the characteristic bands of FAc and F in the two polymers of these monomers shows that both monomers have undergone profound transformations.

From these spectra we can assume that real copolymers were formed whose infrared spectra present also the characteristic band at 3300—3680 cm^{-1} appeared after heating with infrared radiation in the presence of air.

From the infrared spectra of all polymers studied by us it results that during the polymerisation process in the presence of BzS ac. the following phenomena take place:

— The furan rings open,

— The double bonds remain, and

— The number of CO groups decrease in comparison with FAc p.a.

In the case of polymerisation by means of infrared radiations or in the case of irradiation with infrared radiations of the polymers obtained with BzS ac. a characteristic band appears due to the presence of associated OH.

---

[8] A.R. Katritzky and J.M. Lagowski, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 657.

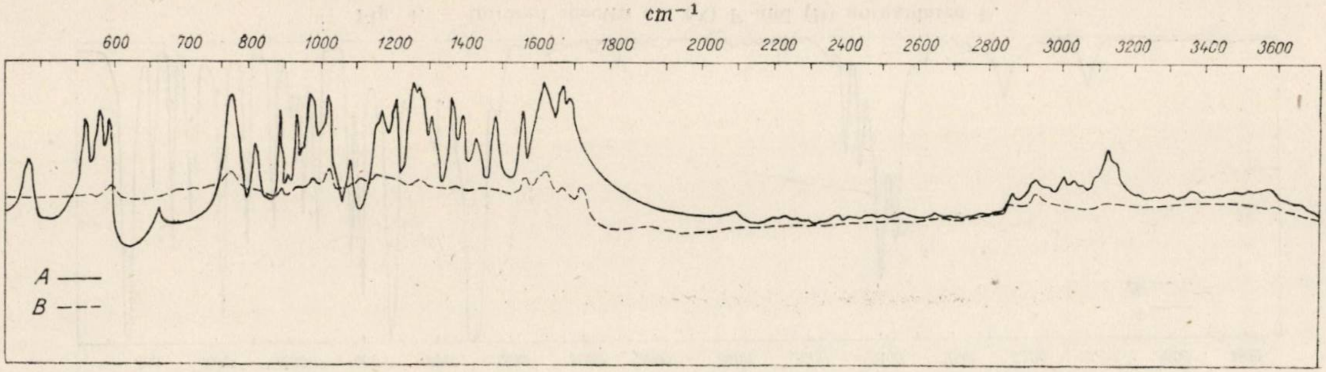


Fig. 1. — Infrared spectra of : (A) pure FAc and (B) FAc hardened with 5 per cent BzS ac.

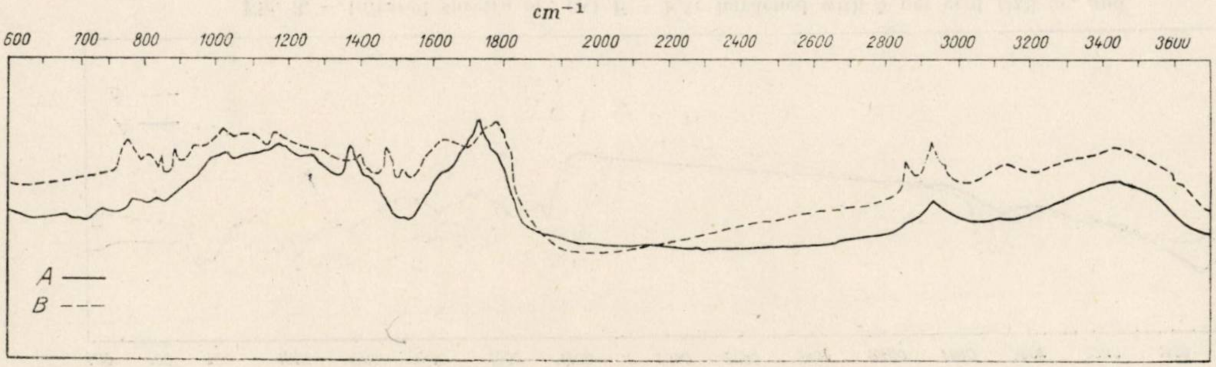


Fig. 2. — Infrared spectra of : (A) FAc hardened with infrared radiations and (B) autoxidated F.

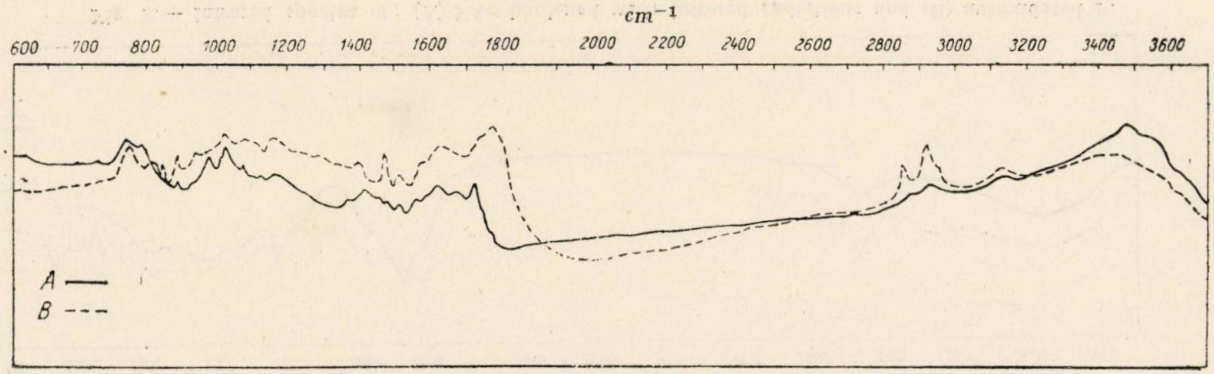


Fig. 3. – Infrared spectra of : (A) F + FAc hardened with 5 per cent BzS ac. and heated with infrared radiations and (B) autoxidated F.

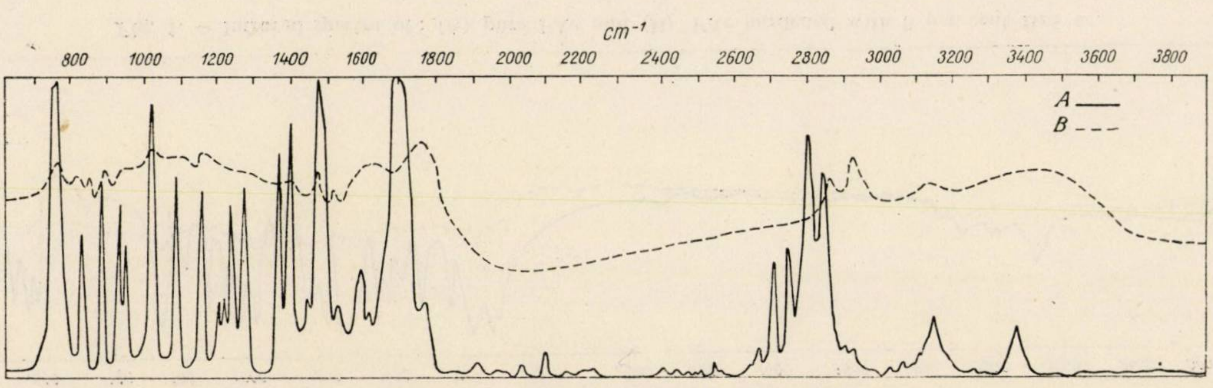


Fig. 4. – Infrared spectra of : (A) F and (B) autoxidated F.

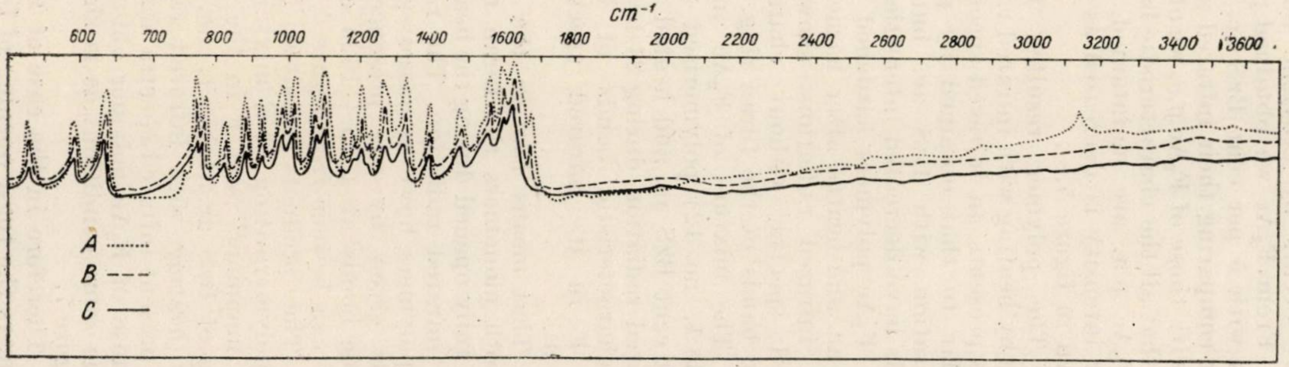


Fig. 5. — Infrared spectra of: (A) pure F_2Ac, (B) F_2Ac hardened with 5 per cent BzS ac. and (C) F_2Ac hardened by heating with infrared radiations.

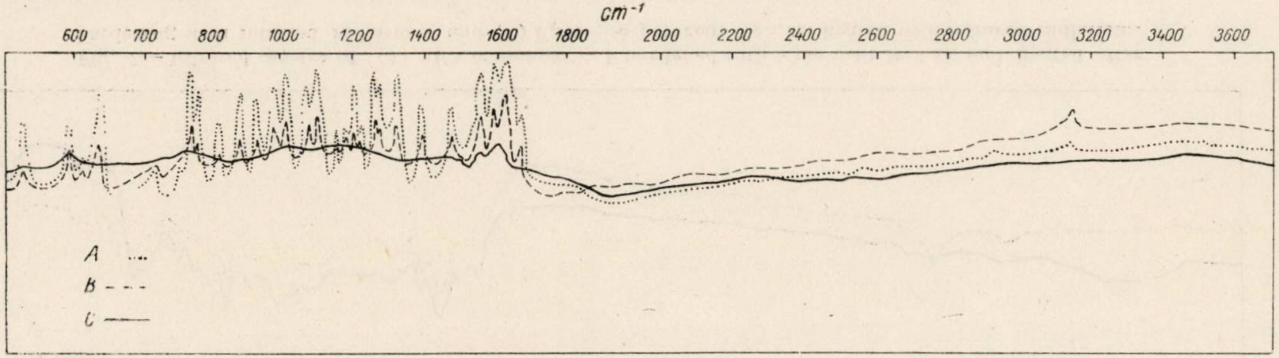


Fig. 6. — Infrared spectra of: (A) pure F_2Ac, (B) $F_2Ac + F$ hardened with 5 per cent BzS ac. and (C) F_2Ac+F hardened with 5 per cent BzS ac. and heated afterwards with infrared radiations.

In the same paper [3] it was mentioned that F_2Ac polymerisation to polymers with crosslinking structure occurs by ethylene bonds.

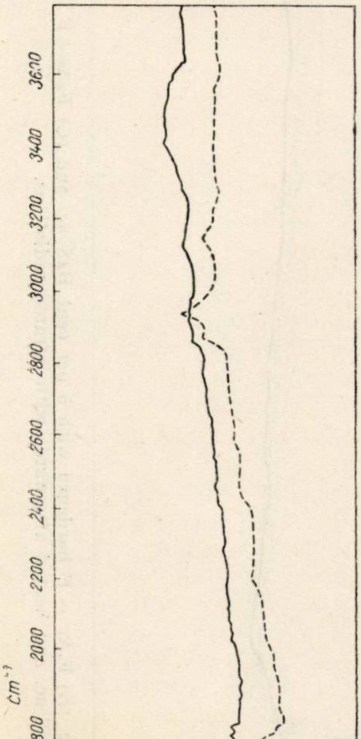


Fig. 7.— Infrared spectra of: (A) "FA monomer" + F hardened with 5 per cent BzS ac. and heated after hardening with infrared radiations and (B) F_2Ac + 5 per cent BzS ac. heated with infrared radiations.

From F_2Ac we obtained polymers with 5 per cent BzS ac. and after comparing their infrared spectra with those of F_2Ac p.a. we observed that all the characteristic bands of F_2Ac p.a. are maintained, but their intensity is decreased as it is shown in figure 5.

The polymer resulted from F_2Ac by heating with infrared radiations presents an infrared spectrum similar to that obtained by polymerisation with BzS ac. but its bands have decreased intensities.

F_2Ac polymers hardened with BzS ac. and heated after hardening with infrared radiations show infrared spectra without characteristic bands of the furan ring.

The mixture of F_2Ac and F (table 1, no. 12) polymerised with 5 per cent BzS ac. and heated with infrared radiation during 24 hr. has no characteristic bands of F_2Ac and F in its infrared spectrum (fig. 6).

That means that in the case of both monomers the furan rings were fully opened during the heating with infrared radiation. The resulted polymers however possess some bands given by the presence of double bonds at $1575 - 1630$ cm^{-1} as it can be seen from figure 6.

The products resulted from the polymerisation of a mixture of "FA monomer" and F in the presence of BzS ac. (table 1, no. 13) after heating with infrared radiation present infrared spectra similar to those of F_2Ac polymer obtained in the same conditions as is shown in figure 7.

Therefore in the case of F_2Ac polymers the total opening of furan rings occurs only after the heating of polymers hardened in the presence of BzS ac. with infrared radiations, while in the case of FAc polymers the furan ring opens totally even during the polymerisation of FAc with BzS ac.

All BzS ac. used as a catalyst can be extracted by heating with water from the fine divided polymer. That means that the catalyst did not enter in the polymer structure. The absorption bands characteristic to the presence of BzS ac. could not be identified in the infrared spectra of the polymers hardened with BzS ac. because they are in the same range with those of the polymer.

The work will be continued in order to determine the infrared spectra of polymers obtained in alkaline catalysis.

CONCLUSION

From the data obtained in this paper we conclude the following:

1. The FAc polymers hardened with BzS ac. do not present in their infrared spectra the absorption bands which are characteristic to the furan ring but they show absorption bands due to the presence of double bonds and carbonyl groups.

2. The polymers of F_2Ac hardened either by irradiation with infrared radiations or with BzS ac. maintain all the caracteristic bands of F_2Ac monomer but with decreased intensity. After heating these polymers with infrared radiations we can notice the disappearance of the absorption bands characteristic to the furan ring; but the bands due to the presence of double bonds and CO groups remain.

3. The polymers obtained from a mixture of FAc and F hardened with BzS ac. do not show any longer the absorption bands of these two monomers. Therefrom it results that the furan rings have opened, and the resulting products react with one another forming polymers with new structures.

The infrared spectra of polymers resulted from the mixture of F_2Ac and F show that the characteristic absorption bands of these monomers disappear only after heating with infrared radiations of the polymers hardened with BzS ac.

4. After the heating of the FAc and F_2Ac polymers with infrared radiations, in the infrared spectrum appears a broad absorption band from about 3300 to 3680 cm^{-1} assigned to the presence of associated OH groups. The hydroperoxides also present infrared absorption bands in the same range.

Acknowledgement

We take this opportunity to express our gratefulness to Mrs. Marina Segal for having performed the I.R. spectra.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 257–267 (1965)

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 269–285 (1965)

STUDIES ON FURFURAL. XXX

HEAT OF RESINIFICATION OF FURFURAL, MONO- AND DIFURFURYLIDENE ACETONE AND OF "FA MONOMER", IN ACID CATALYSIS

I. G. MURGULESCU, D. A. ISĂCESCU, E. TOMUŞ and FLORENTINA TOMUŞ

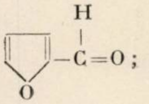
Laboratory of Physical Chemistry of Macromolecules, University of Bucharest

Received July 13, 1964

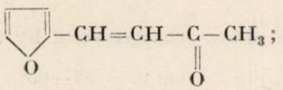
The thermic effect of the resinification reaction in acid catalysis of furfural, monofurfurylidene, difurfurylidene acetone and of "FA monomer" has been studied. The effect of the ratio between reactants and of the catalyst concentration upon the heat of resinification was also studied.

The curves representing the variation of the heat evolved during resinification plotted against time led to the determination of the heat evolved.

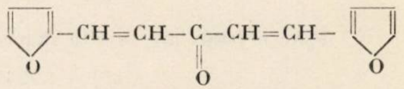
The furfural (F), as well as its condensation product with acetone (Ac) in NaOH catalysis, sometimes called "FA monomer", and the main constituents of this product, monofurfurylidene acetone (FAc) and difurfurylidene acetone (F_2Ac),



(F)



(FAC)



(F_2Ac)

by their cyclic ether structure with conjugated double bonds and carbonyl groups, are polyfunctional compounds, with a great reactivity, which can be easily converted at the room temperature by benzenesulfonic acid into infusible and insoluble polymers.

The furanic ring is expected to open easily but we cannot ascertain if the process of polymer formation is one of polycondensation, polymerisation or both of them. Therefore we use the term "resinification" thus showing that a resin is formed.

A few papers deal with these resins but they refer especially to :

— the use of "FA monomer" (as a binder) instead of cement in organo-mineral or plast betons, [1–4] and to

---

[1] V.I. Solomatov, *Ghidroteckniceskoe Stroitelstvo*, **30**, 16-17 (1960).

[2] E.H. Stavrakov, *Transportnoe Stroitelstvo*, **9**, 57–58 (1959).

[3] I.M. Elsin and N.N. Oster-Volkov, *Beton i zhelezobeton*, **11**, 503–506 (1960).

[4] V.I. Itinskii, I.V. Kamenskii and N.N. Oster-Volkov, *Plasticheskie Massy*, **6**, 19–22 (1960).

— the mechanical, thermal and chemical properties acquired by these betons owing to the resinification of this monomer [2,5,6];

— the effect of the catalyst type on the resinification of "FA monomer", FAc and F_2Ac without sand, as well as on the obtained resins were also studied [7,8];

—. the effect of the temperature on the hardness of resins obtained from FAc and F_2Ac has been investigated in the intervals 70—100° and 160—200° [7].

No attention is payed in these papers to such questions as chemical composition and physical properties of "FA monomer", the purity of FAc and F_2Ac and no relationship is shown between the composition of the monomer and the process of its resinification leading to the three-dimensional structure. This implies some difficulties in comparing our own results with those given in the mentioned papers.

The importance of "FA monomer" in our country as well as in others, due to its use in obtaining special betons resistent to the action of water and acids, determined this study of the effect of different factors on the heat of resinification to be enterprised.

EXPERIMENTAL

Monomers with three grades of purity were used.

1. FAc and F_2Ac of *high purity*, washed with water, purified by passing them through a column containing active sorbents, and repeated recrystallisation. FAc are needle shaped colourless crystals, characterized by their I.R. and U.V. spectra, [9,10]

$$n_D^{40} = 1.5820 \qquad \text{m.p.} = 40°$$

F_2Ac crystals are rosette shaped, light yellow, characterized by their spectra, [9,10]

$$n_D^{60} = 1.7247 \qquad \text{m.p.} = 59-60°$$

2. *Pure* F, FAc and F_2Ac were obtained by fractional distillation at reduced pressure F is a light yellow liquid, b.p. (12 Torrs) = 64°, $n_D^{20} = 1.5265$.

FAc are light yellowish crystals, b. p. (1 Torr) = 81—82°, m.p. = 39—40°, $n_D^{40} = 1.5816-1.5817$, $\eta_{40} = 9.27$ cp., $d_{25} = 1.0526$.

F_2Ac are dark yellow crystals, b.p. (1 Torr) = 185—188°, m.p. = 58—60°, $n_D^{60} = 1.7225$, $\eta_{60} = 51.6$ cp., $d_{25} = 1.1397$.

3. "FA monomer", *technical* product is a mixture of FAc, F_2Ac, diacetone alcohol (DAcAl), mesytil oxide (OM), unreacted F and Ac and low polymers.

The catalyst was benzene-sulfonic acid (BzS), technical product.

---

[5] M.V. Savlovici, *Plasticheskie Massy*, **11**, 13—14 (1961).

[6] N.A. Moshchianskii, Faizol. Izolatsionyi i antikoroizionyi material. Gosudarstvenoe izdanie po stroitelistvu arhitectury i stroitelnomu materialu. Moscow, 1961.

[7] I.V. Kamenskii, N.V. Ungurean, B.M. Kovarskaia and V.I. Itinskii, *Plasticheskie Massy*, **12**, 9—13 (1960).

[8] N. Ungurean, Dissertation, Moscow, 1959, Khim. Techn. Inst. im. D.I. Mendeleeva.

[9] D.A. Isăcescu and V. Ursu, *Rev. Roumaine Chim.*, in press.

[10] D.A. Isăcescu and I. Rebedea, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 245 (1965).

The heat of resinification was measured for each of the three monomers, F, FAc and F_2Ac, for their binary mixtures, F + FAc, F + F_2Ac, FAc + F_2Ac and for the ternary mixture, F + FAc + F_2Ac.

Mixtures containing furfural were studied for the following reasons :

— Preliminary experiments showed that the resinification of mixtures containing furfural goes faster and the obtained resins are more homogeneous than in the case of pure FAc or F_2Ac, which are solid at room temperature.

— The furfural is a good solvent for both FAc and F_2Ac. It dissolves also the small quantities of water from the sand thus improving the adherance of "Fa monomer" to the sand.

— The technical product "FA monomer" always contains a quantity of unreacted furfural and therefore it is necessary to know its effect upon the resinification of FAc and F_2Ac.

The ratio F/X, where X = FAc, F_2Ac, was varied to cover the entire range of concentrations, from pure X to pure F, in order to find out the best ratio for practical necessities : to grow hard in a convenient interval of time, to present no porosities or fissures, to possess the best mechanical, thermal and chemical properties.

The effect of catalyst concentration was also investigated. Three concentrations were used, namely 5, 7.5 and 10 g BzS acid to 100 g reacting system.

The heat of resinification was measured at 60°, at this temperature all three monomers are in liquid state.

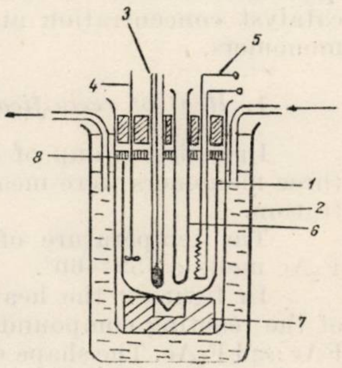


Fig. 1.—The calorimeter. *1.* Dewar Vessel ; *2.* Thermostated bath ; *3.* Beckmann Thermometer ; *4.* Stirrer ; *5.* Calibrating heater ; *6.* Reaction vessel ; *7.* Isolating supports ; *8.* The cap.

Apparatus

The heat evolved during resinification was measured by means of an adiabatic calorimeter whose scheme is shown in figure 1. The Dewar vessel (*1*), of 150 cc capacity, contained 100 cc water, the reaction vessel (*6*), a Beckmann thermometer giving 0.01° (*3*) and the stirrer (*4*). The reaction vessel was also provided with a stirrer. The Dewar vessel was surrounded by a thermostated bath (*2*) kept at the desired temperature by a Wobser thermostate.

The calorimeter was calibrated electrically, its heat capacity being 30 cal/°C.

PROCEDURE

The reaction vessel containing the monomers was sunk into the calorimeter containing 100 cc water at 60°. The bath surrounding the calorimeter was kept at such a temperature that the temperature inside the calorimeter be constant at 60°, varying with time no more than 0.005°/min. In the initial period of 5 minutes the temperature was read down every minute, the stirring being the same as during the principal period. Then catalyst was introduced in the reaction vessel and so the resinification process begun. The temperature was read down every minute until the temperature changes in one minute diminished to the same value as in the initial period.

The temperature changes recorded during the reaction multiplied by the heat capacity of the calorimetric system, 130 cal/deg. and divided by the amount of reagents, gave the heat of resinification, in cal/g.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The resinification of all the three monomers, F, FAc and F_2Ac, is accompanied by an exothermic effect. The heat of resinification is quite different for the three monomers and depends on the temperature, catalyst concentration and in case of mixtures on the ratio between monomers.

1. *Heat of resinification of F, FAc and F_2Ac*

In a first group of experiments the heats of resinification of the three monomers were measured at 60° and with a 10% catalyst concentration.

The temperature of 60° was selected for measurements because F_2Ac melts at 59—60°.

In figure 2 the heat evolved, q, during resinification by 1 gram of the reacting compound is plotted against time (t), in minutes, for F, FAc and F_2Ac. The shape of the obtained curves is the same and suggests them to be expressed by the equation :

$$q = Q\,(1 - e^{-kt}) \tag{1}$$

where Q is the heat of resinification per gram of reagent, obtained as a limit value for q when t is sufficiently great; k is a time constant.

The two parameters of this equation, Q and k, have been determined from the experimental curves and are inlisted in table 1. By comparing the obtained values it results that F produces the smallest thermic effect, $Q = 1.6$ cal/g, FAc the greatest, $Q = 18$ cal/g, while F_2Ac has an intermediate value, $Q = 11$ cal/g.

The heat evolves with a rate of :

$$\frac{dq}{dt} = k \cdot Q\, e^{-kt}. \tag{2}$$

The initial rate of evolving heat is obtained if in eq. (2) we put $t = 0$:

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{t=0} = k \cdot Q \tag{3}$$

and is determined as the slope at $t = 0$ of the representative curves.

By comparing the obtained values for $k \cdot Q$, which is also inlisted in table 1, one can see that the initial rate follows the same order as Q being the smallest for F (0.032 cal/g.min.), the greatest for FAc (0.980 cal/g.min) and intermediate for F_2Ac (0.235 cal/g.min).

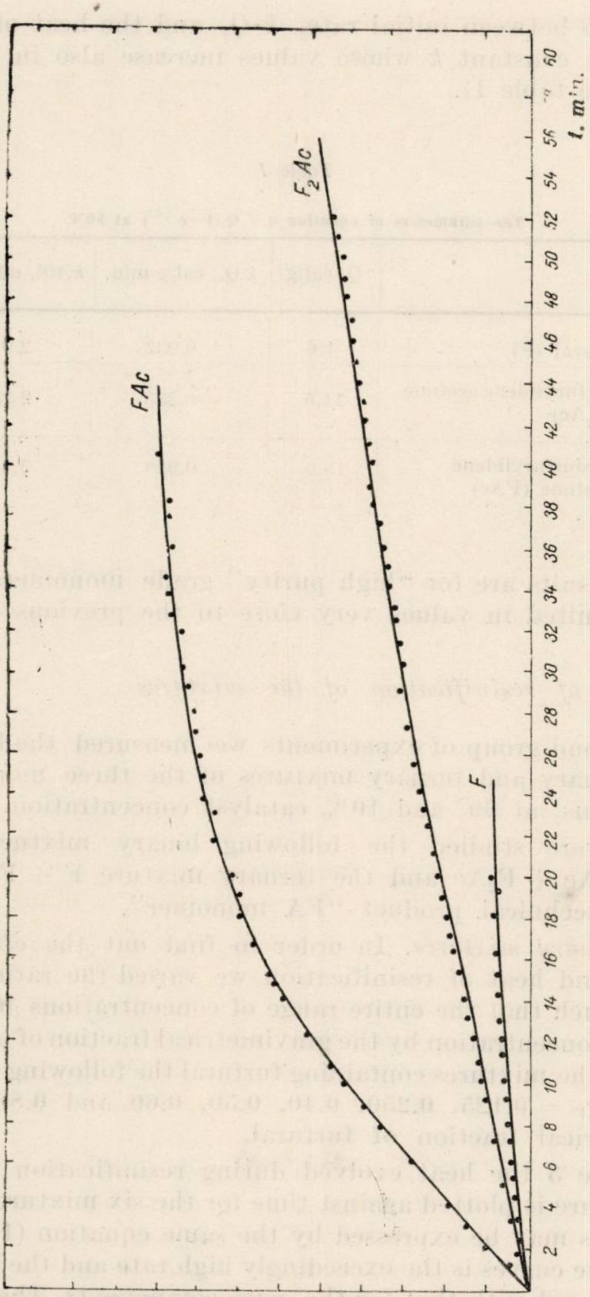


Fig. 2. — The heat evolved during resinification of F, F_2Ac and FAc at 60° with 10% BzS acid.

The ratio between initial rate, $k \cdot Q$, and the heat of reaction, Q, gives the time constant k whose values increase also in the order F, F_2Ac, FAc (see table 1).

Table 1

The parameters of equation $q = Q\,(1-e^{-kt})$ at 60°C

	Q, cal/g	$k.Q.$, cal/g min.	$k.10^2$, min^{-1}
Furfural (F)	1.6	0.032	2.0
Difurfurylidene acetone (F_2Ac)	11.0	0.235	2.13
Monofurfurylidene acetone (FAc)	18.0	0.980	5.44

These results are for "high purity" grade monomers. The "pure" monomers resulted in values very close to the previous ones.

2. *Heat of resinification of the mixtures*

In a second group of experiments we measured the heats of resinification of binary and ternary mixtures of the three monomers, in the same conditions, at 60° and 10% catalyst concentration.

There were studied the following binary mixtures: F + FAc, F + F_2Ac, FAc + F_2Ac and the ternary mixture F + FAc + F_2Ac as well as the technical product "FA monomer".

2 a). *Binary mixtures.* In order to find out the effect of mixing on the rate and heat of resinification we varied the ratio between the components such that the entire range of concentrations be covered. We indicate the concentration by the gravimetrical fraction of one of the components. For the mixtures containing furfural the following concentrations were used: $g_F = 0.125$, 0.250, 0.40, 0.50, 0.60 and 0.80, where g_F is the gravimetrical fraction of furfural.

In figure 3 the heat evolved during resinification by 1 g of the reacting mixture is plotted against time for the six mixtures of F + FAc. The six curves may be expressed by the same equation (1). The striking feature of these curves is the exceedingly high rate and the heat of resinification compared with that for the pure components. The rate and heat of resinification depend on the ratio F/FAc, a maximum being shown at $g_F = 0.6$.

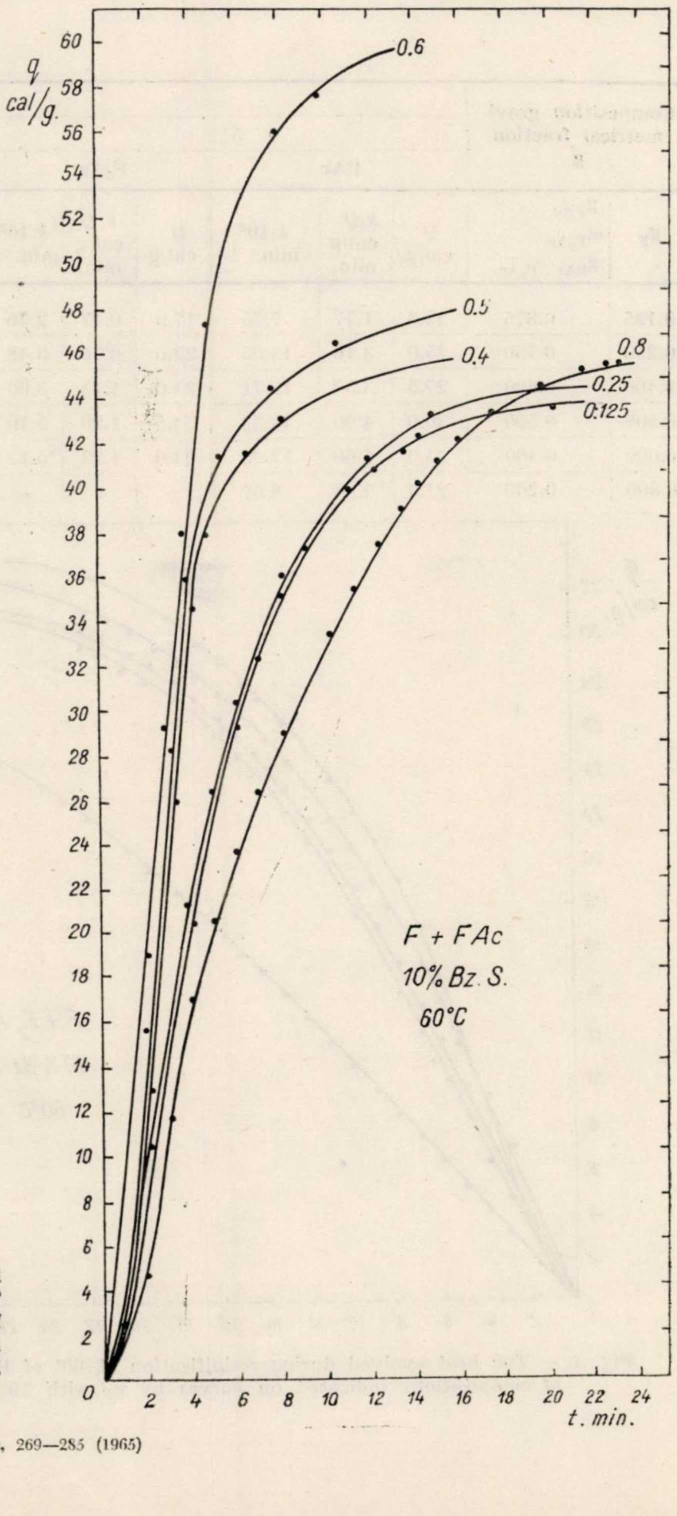


Fig. 3. – The heat evolved during resinification at 60° of F + FAc mixtures, of compositions indicated on curves by g_F with 10% BzS acid.

Table

The parameters of

Composition gravimetrical fraction g		Catalyst concen								
		5%						7.5%		
		FAc			F_2Ac			FAc		
g_F	g_{FAc} g_{F_2Ac} g_{FAc+F_2Ac}	Q cal/g	$k.Q$ cal/g min.	$k.10^2$ min.$^{-1}$	Q cal/g	$k\ Q$ cal/g min.	$k.10^2$ min.$^{-1}$	Q cal/g	$k.Q$ cal/g min.	$k.10^2$ min.$^{-1}$
0.125	0.875	22.8	1.77	7.75	17.0	0.47	2.76	26.0	4.00	15.39
0.250	0.750	25.0	3.16	12.65	22.0	0.76	3.48	38.0	5.60	14.75
0.400	0.600	27.5	3.50	12.71	23.0	1.15	5.00	39.6	6.25	15.79
0.500	0.500	30.0	4.00	13.33	23.5	1.20	5.10	39.6	7.00	17.69
0.600	0.400	33.0	5.60	17.00	24.0	1.23	5.12	41.4	8.00	19.31
0.800	0.200	27.4	2.38	8.67	—	—	—	—	—	—

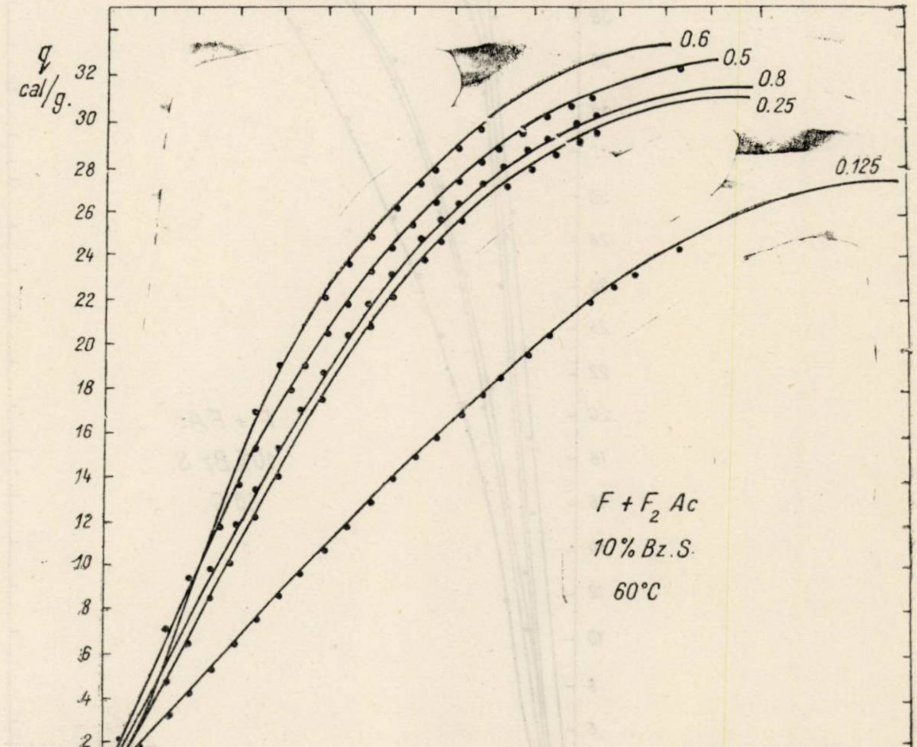


Fig. 4. — The heat evolved during resinification at 60° of F + F_2Ac mixtures, of compositions indicated on curves by g_F with 10% BzS acid.

2

equation $q = Q\ (1-e^{-kt})$ at 60°

tration — BzS											
7.5%			10%								
F_2Ac			FAc			F_2Ac			$1FAc+1F_2Ac$		
Q cal/g	$k.Q$ cal/g min	$k.10^2$ min.$^{-1}$	Q cal/g	$k.Q$ cal/g min.	k.10^2 min.$^{-1}$	Q cal/g	$k.Q$ cal/g min.	$k.10^2$ min.$^{-1}$	Q cal/g	$k.Q$ cal/g min.	$k.10^2$ min.
22.0	0.77	3.500	44.0	8.00	18.20	28.0	1.11	3.97	36.0	2.80	7.70
22.0	0.90	4.09	44.8	8.33	18.60	32.0	1.86	5.81	41.0	3.23	8.00
24.0	1.152	4.80	46.0	10.00	21.75	32.5	2.21	6.80	43.4	3.60	8.29
25.0	1.21	4.85	48.0	12.00	25.00	33	2.42	7.35	46.0	4.13	8.98
26.0	1.82	7.00	60.0	15.00	25.00	35	2.66	7.62	—	—	—
—	—	—	46.0	6.4	13.90	32.4	2.39	7.37	—	—	—

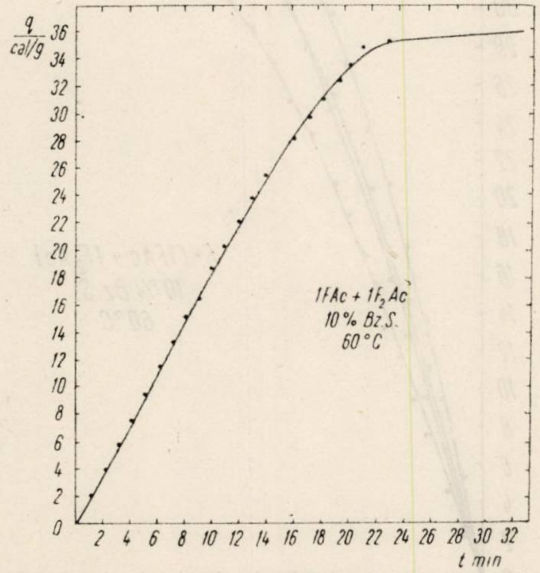


Fig. 5. — The heat evolved during resinification at 60° of the binary mixture $FAc+F_2Ac$ of equal gravimetric fractions, $g_{FAc} = g_{F_2Ac} = 0.5$, with 10% BzS acid.

The values of Q, $k \cdot Q$ and k, determined as above from the experimental curves of figure 3 are inlisted in table 2.

For the six mixtures of $F + F_2Ac$ the heat evolved (q) during their resinification is plotted against time in figure 4. The rate and heat of resinification determined from these curves are inlisted in table 2. It is seen that the mixing of the monomers results in much increased values of Q and k compared with those for pure components. The rate and heat of resinification depend on the composition of the mixtures, a maximum being shown at $g_F = 0.6$. As g_F tends to zero or to unity the rate and heat of resinification tend to the corresponding values of

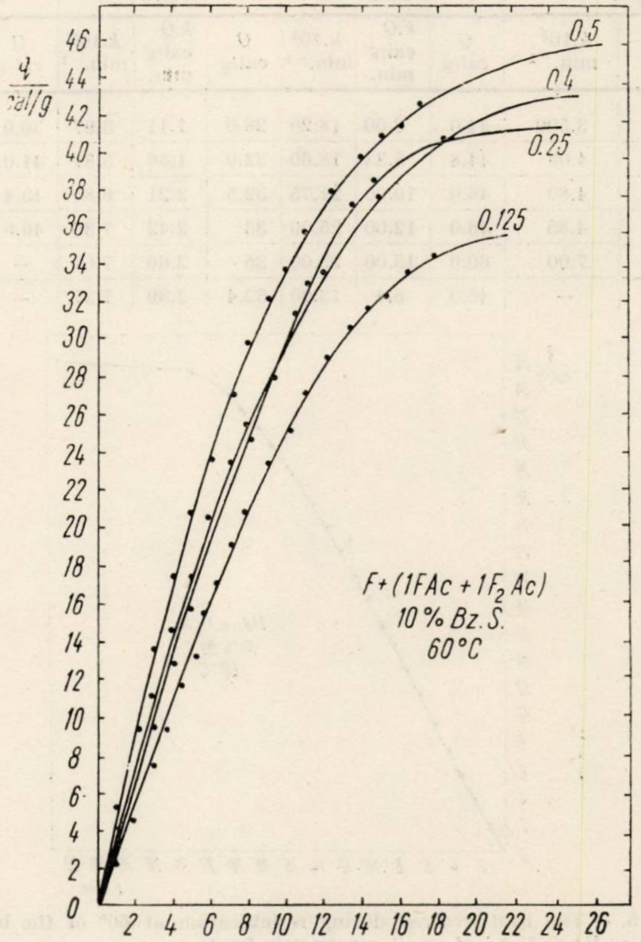


Fig. 6. — The heat evolved during resinification at 60° of ternary mixtures of $F + FAc + F_2Ac$, of composition indicated on curves by g_F gravimetrical fractions of the other two components being the same ($g_{FAc} = g_{F_2Ac}$). Catalyst concentration is 10% BzS acid.

FAc (or F_2Ac) or to that of F, respectively. This is graphically shown in figures 12, a, b and c where Q, kQ and k are plotted against the gravimetrical fraction of furfural.

For the mixture FAc + F_2Ac only one composition (fig. 5) was studied : $g_{FAc} = g_{F_2Ac} = 0.5$.

We found the value $Q = 35.6$ cal/g compared with 18 cal/g for FAc and 11 cal/g for F_2Ac which shows that there is an effect of mixing in this case too.

2 b). *Ternary mixture.* The study of the ternary mixture (F + + FAc + F_2Ac) is particularly interesting because the technical product "FA monomer" is formed in fact of such a mixture.

A system of compositions was used in order to cover the whole range of concentrations.

In figure 6 the heat evolved by 1 gram reacting system is plotted against time for mixtures of the following compositions : $g_F = 0.125$, 0.25, 0.4, 0.5, 0.6 and 0.8 and $g_{FAc} = g_{F_2Ac}$.

From these experimental curves the Q and k values enlisted in table 2 were derived.

One can see that for the composition $g_F = 0.125$ and $g_{FAc} = g_{F_2Ac} = \frac{1}{2}\,0.875$ the heat of resinification can be computed by adding the corresponding values for the binary mixtures F + FAc and F + F_2Ac of the same composition. Indeed, the value $Q = 36$ cal/g obtained for this ternary mixture is the arithmetical average between 44 cal/g and 28 cal/g which are the values of $Q\ a$ for the two corresponding binary mixtures.

From this study results that the values of Q for ternary mixtures are intermediate between the values of Q for the two corresponding binary systems.

2 c). *The "FA monomer"*. The "FA monomer" is a complex mixture of FAc, F_2Ac, alcohol di-acetone (DAcAl), mesityl oxide (OM) and unreacted F and Ac. The quantities of these compounds in the mixture depend on the conditions in which the synthesis has been carried out.

In this study we employed a "FA monomer" of the composition : 2.21 % F, 71.03 % FAc and 8.26 % F_2Ac[10].

The heat evolved during resinification of this "FA monomer" is plotted against time in figure 7, from which it results : $Q = 23.0$ cal/g, $k \cdot Q = 1.50$ cal/g· min and $k = 6.5 \times 10^{-2}$ min^{-1}. If this ternary mixture is split into two corresponding binary mixtures, for which the values of Q can be found out from the studies on binary mixtures, a calculated value $Q = 24.4$ cal/g results. The experimental value is 1.4 cal/g smaller which may be accounted for by the negative effect of DAcAl and OM on resinification.

3. *The effect of catalyst concentration*

In this group of experiments the heat of resinification of the above studied mixtures have been measured using catalyst concentrations of 5 % and 7.5 %. These two concentrations together with that of 10 % provide a system of values from which the effect of catalyst concentration on the resinification reaction can be deduced.

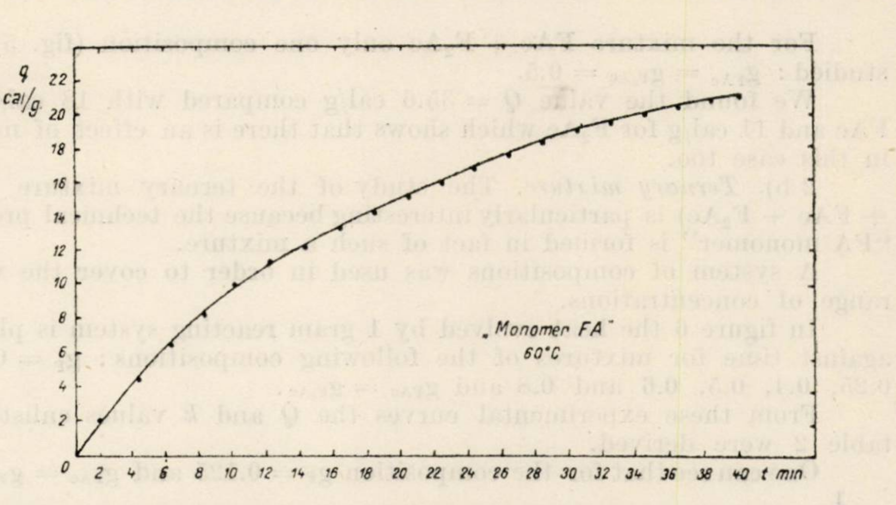


Fig. 7. — The heat evolved during resinification at 60° of "FA monomer" with 10% BzS acid.

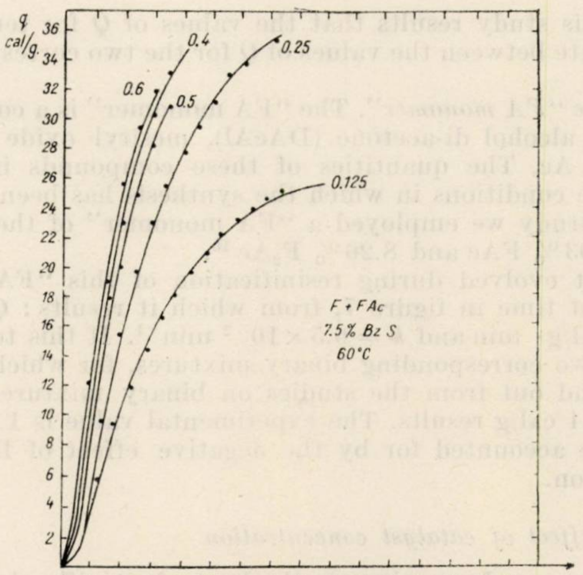


Fig. 8. — The heat evolved during resinification at 60° of F + FAc mixtures, of compositions indicated on curves by g_F with 7.5% BzS acid.

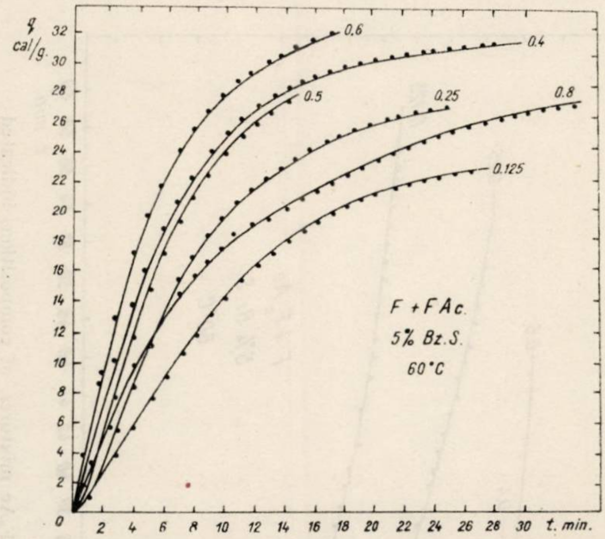


Fig. 9. — The heat evolved during resinification at 60° of F + FAc mixtures, of compositions indicated on curves by g_F, with 5% BzS acid.

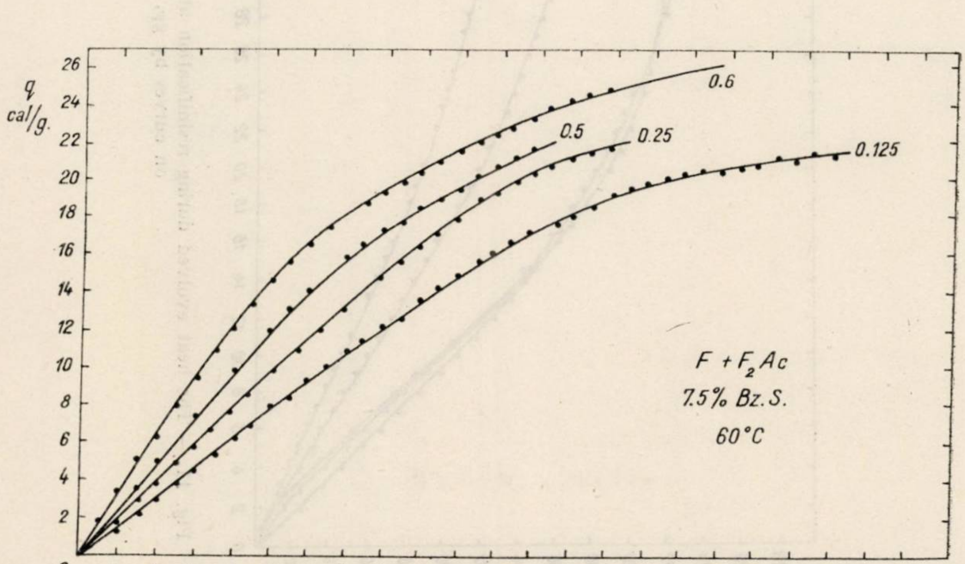


Fig. 10. — The heat evolved during resinification at 60° of F + F_2Ac mixtures, of compositions indicated on curves by g_F, with 7.5% BzS acid.

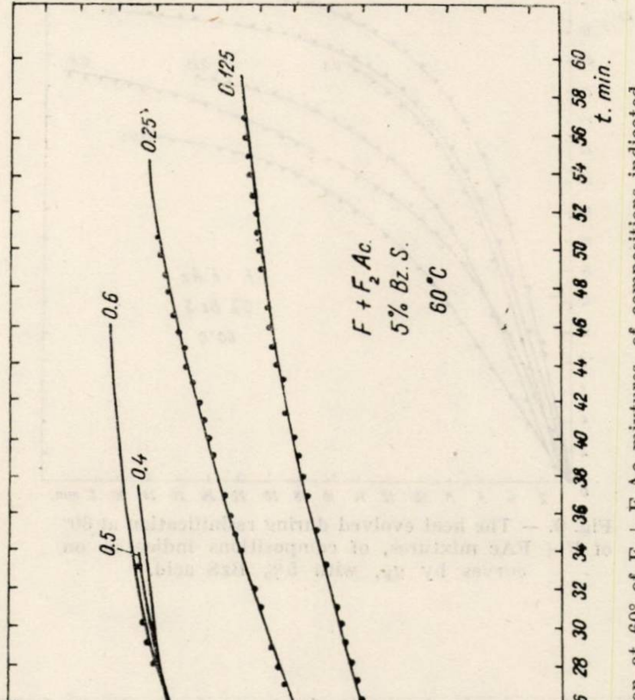


Fig. 11. — The heat evolved during resinification at 60° of F + F$_2$Ac mixtures, of compositions indicated on curves by g_F, with 5% BzS acid.

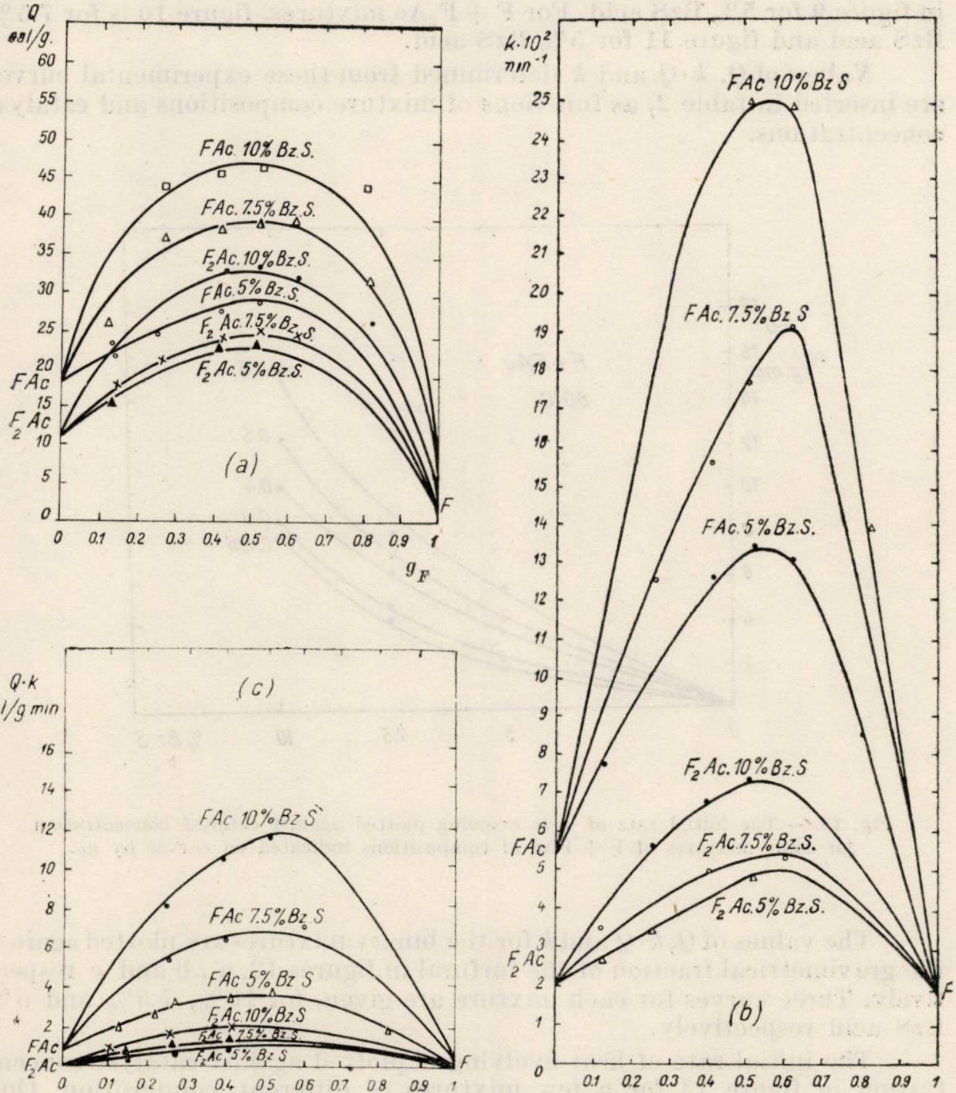


Fig. 12. — a) The heat of resinification, b) the time constant and c) the initial rate of heat evolving at 60°, of F + FAc and F + F_2Ac mixtures plotted against g_F for three catalyst concentrations: 5%, 7.5% and 10% BzS acid.

The heat evolved during resinification of F + FAc mixtures is plotted against time in figure 8 for concentration of 7.5% BzS acid and in figure 9 for 5% BzS acid. For F + F_2Ac mixtures, figure 10 is for 7.5% BzS acid and figure 11 for 5% BzS acid.

Values of Q, $k \cdot Q$ and k determined from these experimental curves are inserted in table 2, as functions of mixture compositions and catalyst concentrations.

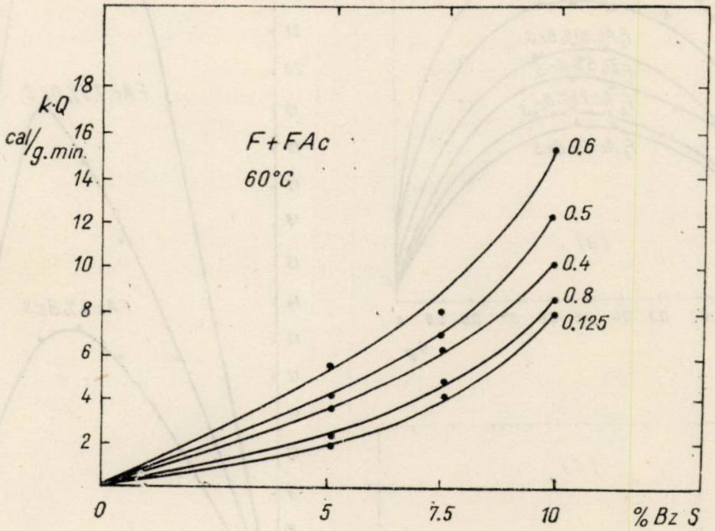


Fig. 13. – The initial rate of heat evolving plotted against catalyst concentration for some mixtures of F + FAc of compositions indicated on curves by g_F.

The values of $Q, k \cdot Q$ and k for the binary mixtures are plotted against the gravimetrical fraction of the furfural in figures 12, a , b and c respectively. Three curves for each mixture are given, for 10%, 7.5% and 5% BzS acid respectively.

The initial rate of heat evolving is plotted against catalyst concentration in figure 13 for a few mixtures of different composition. One can see that this rate increases more than linearly with the catalyst concentration.

Thus it may be stated that:

– The $Q, k \cdot Q$ and k values increase with the increase of the BzS acid concentration.

– This effect is more significant for F + FAc mixtures than for F + F_2Ac ones.

— This effect is more significant for mixtures of compositions near $g_F = 0.5 - 0.6$ and less for those with $g_F \rightarrow 0$ or $g_F \rightarrow 1$.

— The initial rate of heat evolving, $k \cdot Q$, is the most sensitive parameter to the effect of composition and to the catalyst concentration.

CONCLUSIONS

From this study the following conclusions may be drawn:

1. The monomers F, FAc and F_2Ac and their mixtures resinificate in the presence of BzS acid as catalyst with an exothermic effect leading to a black resin.
2. The values of the heat of resinification (Q) and of the initial rate of heat evolving ($k \cdot Q$) depend on the monomer and increase in the order $F < F_2Ac < FAc$.
3. The values of Q and $k \cdot Q$ are greater for mixtures of F + FAc and F + F_2Ac than for the pure monomers and depend of g_F (gravimetrical fraction of furfural) a maximum being shown at $g_F = 0.6$.
4. The increase of the BzS acid concentration increases the values of Q and $k \cdot Q$.
5. The values of Q and $k \cdot Q$ for ternary mixtures are greater than those of the pure monomers but are intermediate between those of binary mixtures F + FAc and F + F_2Ac.
6. The values of Q and $k \cdot Q$ for "FA monomer", which contains a mixture of F + FAc + F_2Ac, are greater than those for the pure monomers.
7. If the concentrations of F, FAc and F_2Ac in the "FA monomer" are known, the values of the heat of resinification and of the rate of heat evolving in the resinification of this "FA monomer" can be (previously) computed.

— This effect is more significant for mixtures of compositions near $g_1 = 0.5$—0.6 and less for those with $g_1 \to 0$ or $g_1 \to 1$.

— The initial rate of heat evolving, $k \cdot Q$, is the most sensitive parameter to the effect of composition and to the catalyst concentration.

CONCLUSIONS

From this study the following conclusions may be drawn:

(1) The monomers F, FAc and F_2Ac and their mixtures resinificate in the presence of H_2SO_4 acid as catalyst with an exothermic effect, leading to a black resin.

(2) The values of the heat of resinification (Q) and of the initial rate of heat evolving ($k \cdot Q$) depend on the monomer and increase in the order $F < F_2Ac < FAc$.

(3) The values of Q and $k \cdot Q$ are greater for mixtures of F + FAc and F + F_2Ac than for the pure monomers and depend on g_1 (gravimetrical fraction of furfural) a maximum being shown at $g_1 \approx 0.6$.

(4) The increase of the H_2SO_4 acid concentration increases the values of Q and $k \cdot Q$.

(5) The values of Q and $k \cdot Q$ for ternary mixtures are greater than those of the pure monomers but are intermediate between those of binary mixtures F + FAc and F + F_2Ac.

(6) The values of Q and $k \cdot Q$ for "FA monomer", which contains a mixture of F + FAc + F_2Ac, are greater than those for the pure monomers.

(7) If the concentrations of F, FAc and F_2Ac in the "FA monomer" are known, the values of the heat of resinification and of the rate of heat evolving in the resinification of this "FA monomer" can be previously computed.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 287–291 (1965)

ÜBER HETEROORGANISCHE VERBINDUNGEN. XXII*

DIE REAKTION DES O,O-DIÄTHYL-NATRIUM-DITHIOPHOSPHATES MIT *p*-CHLORBENZOLSULFINYLCHLORID

LUCREŢIA ALMASI und ANDREI HANTZ

Chemisches Institut der Akademie der Rumänischen Volksrepublik,
Str. Donath 59–65, Cluj

Eingegangen am 4. August 1964

Es wird festgestellt, daß bei der Wechselwirkung zwischen O,O-Diäthyl-natrium-dithiophosphat und *p*-Chlor-benzolsulfinylchlorid ein komplizierter Reaktionsverlauf stattfindet und sich folgende Verbindungen bilden : *p*-Chlorbenzolthiosulfonsäure-*p*-chlorphenylester, O,O-Diäthyl-S-(*p*-chlorphenyl-mercapto)-dithiophosphat, Bis-(Diäthyl-thiophosphon)-disulfid, *p*-Chlorbenzol-natrium-sulfinat und Natriumchlorid. Auf Grund der erhaltenen Reaktionsprodukte werden die Reaktionen geklärt und ihre Gleichungen aufgestellt.

Die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von dem Koordinationszustande des Schwefelatoms in Reaktionen seiner aromatischen Säurechloride mit dem Natriumsalz thiophosphororganischer Estere wurde erstmalig von uns untersucht.[1,2] Wir konnten feststellen, daß im Falle der Reaktionen des Diäthyl-natrium-thiophosphites mit *p*-Chlorbenzolschwefelchlorid, -sulfinylchlorid bzw. -sulfonylchlorid der Reaktionsverlauf von dem Koordinationszustande des Schwefelatoms abhängt, der in drei und vierfach koordinierten Verbindungen Chlorierungsprozesse verursacht.[1, 2]

Die Untersuchung dieses Problems ist von Interesse auch im Falle des Natriumsalzes der Diäthyldithiophosphorsäure dessen Reaktionsfähigkeit sich prinzipiell von der des Natriumsalzes der Estere der thiophosphorigen Säure unterscheidet, weil sie nicht von dem Übergang des Phosphoratoms vom p^3- zum sp^3-Hybridisierungsgrad verursacht ist.

Da die Reaktionen zwischen dem Natriumsalz der Dialkyldithiophosphorsäuren mit *p*-Chlorbenzolsulfonylchlorid bzw. *p*-Chlorbenzolschwefelchlorid schon beschrieben wurden,[3,4,5] wird in der vorliegenden Arbeit die Reaktion zwischen O,O-Diäthyl-natrium-dithiophosphat und

---

[*] XXI. Mitteil. L. Almasi und A. Hantz, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 433 (1964).

[1] L. Almasi und A. Hantz, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, **1959**, 1585.

[2] L. Almasi und A. Hantz, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 155 (1964).

[3] N.I. Zemlianski, O.A. Prib und B.S. Dratsch, *Zhur. obshchei khim.* **31**, 880 (1961).

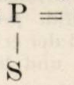
[4] Amer. Pat. 2 828 241 ; zit. nach *Chem. Abstr.*, **52**, 11 347 (1958).

[5] L. Almasi und A. Hantz, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **13**, 229 (1962).

p-Chlorbenzolsulfinylchlorid untersucht. Auf Grund unserer experimentellen Angaben konnten wir feststellen, daß in der obigen Reaktion sich nicht das normale Kondensationsprodukt bildet, sondern folgende Verbindungen entstehen: *p*-Chlorbenzolthiosulfonsäure-*p*-chlorphenylester (I), Bis-(diäthyl-thiophosphon)-disulfid (II), Natrium-*p*-chlorbenzolsulfinat (III), O,O-Diäthyl-S-(*p*-chlorphenylmercapto)-dithiophosphat(IV) und Natriumchlorid. Die Trennung und das Erhalten reiner Reaktionsprodukte gelang nur unter Verwendung einer chromatographischen Silicagelsäule, wobei die Kontrolle der Reinheit individueller Verbindungen durch Dünnschichtchromatographie verfolgt wurde.

Die erhaltenen Verbindungen wurden auf Grund ihrer physikalischen Konstanten, auf chemischem Wege und IR-spektroskopisch wie folgt, identifiziert:

p-Chlorbenzolthiosulfonsäure-*p*-chlorphenylester durch seinen Schmelzpunkt, der mit dem in der Literatur[6] für diese Verbindung angegebenen übereinstimmt; in der Mischschmelzprobe tritt keine Depression des Schmelzpunktes auf.

Bis-(Diäthyl-thiophosphon)-disulfid durch seine physikalischen Konstanten (die befriedigend mit den in der Literatur[7] für diese Verbindung angegebenen übereinstimmen), Analysenangaben und IR-Spektrum. (Das IR-Spektrum enthält ein für das  $\underset{\substack{|\\ \mathrm{S}}}{\mathrm{P}}=\mathrm{S}$-Skelett charakteristisches Absorptionsmaximum[8] bei 640/cm und die Bande bei 500 die der S—S-Bindung zugeschrieben sein könnte).

Natrium-*p*-chlorbenzolsulfinat durch seine Umwandlung in *p*-Chlorbenzolsulfinsäure wie auch durch seine charakteristische Reaktion mit Indigotin,[9] das zur Indigoweißstuffe entfärbt wird.

O,O-Diäthyl-S-(*p*-chlorphenylmercapto)-dithiophosphat durch seine physikalischen Konstanten, IR-Spektrum, die befriedigend mit der von uns[8] früher für diese Verbindungen gefundenen Angaben übereinstimmen.

Produkt der Reaktion ist auch Natriumchlorid.

Auf Grund der identifizierten Verbindungen schlagen wir folgenden Reaktionsmechanismus vor:

$$1)\ p\text{-Cl}-\mathrm{C_6H_4SOCl} + \mathrm{(C_2H_5O)_2P(S)SNa} \rightarrow \underset{\mathrm{I}}{p\text{-Cl}-\mathrm{C_6H_4}-\mathrm{SO_2}-\mathrm{S}-\mathrm{C_6H_4}-\mathrm{Cl}_{(p)}} +$$

$$+ \underset{\mathrm{II}}{\mathrm{[(C_2H_5O)_2P(S)]_2S_2}} + \mathrm{NaCl}$$

$$2)\ p\text{-Cl}-\mathrm{C_6H_4}-\mathrm{SO_2}-\mathrm{S}-\mathrm{C_6H_4Cl}_{(p)} + \mathrm{(C_2H_5O)_2P(S)SNa} \rightarrow \underset{\mathrm{III}}{p\text{-Cl}-\mathrm{C_6H_4SO_2Na}} +$$

$$+ \underset{\mathrm{IV}}{\mathrm{(C_2H_5O)_2P(S)SC_6H_4}-\mathrm{Cl}_{(p)}}$$

[6] R. Otto, *Liebigs Ann. Chem.*, **145**, 317 (1868).

[7] Hu Bin-Fan und Tschen-Van-I, *Ref. Zhur. Khim.*, **1957**, 57 565.

[8] L. Almasi, A. Hantz und L. Paskucz, *Chem. Ber.*, **95**, 1582 (1962).

[9] M. Bazlen und F. Scholtz, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **68**, 2045 (1935).

Die Reaktion 1) verläuft wahrscheinlich in drei Stufen:

a) $(C_2H_5O)_2P(S)SNa + p\text{-}Cl-C_6H_4SOCl \rightarrow p\text{-}Cl-C_6H_4SONa + (C_2H_5O)_2P(S)SCl$

b) $(C_2H_5O)_2P(S)SCl + (C_2H_5O)_2P(S)SNa \rightarrow [(C_2H_5O)_2P(S)]_2S_2 + NaCl$

c) $p\text{-}Cl-C_6H_4SOCl + p\text{-}Cl-C_6H_4SONa \rightarrow p\text{-}Cl-C_6H_4-SO_2-S-C_6H_4-Cl_{(p)} + NaCl$

Die in der ersten Phase (a) gebildeten zwei Verbindungen sind unter den Endprodukten nicht nachweisbar, da sie sehr reaktionsfähig sind und weiter reagieren. Im Falle der von uns früher beschriebenen Reaktion des *p*-Chlorbenzolsulfinylchlorids mit Diäthyl-natrium-thiophosphit [2] konnten wir das entstandene Zwischenprodukt — Diäthyl-chlor-thiophosphat — nachweisen, da seine Reaktionsfähigkeit viel kleiner ist, als die des Diäthylthiophosphon-schwefelchlorids.

Um uns über die Richtigkeit des von uns postulierten Reaktionsmechanismus zu überzeugen, haben wir die Reaktionen b) und 2) durchgeführt. Es entstanden in fast quantitativen Ausbeuten Bis-(O,O-diäthylthiophosphon)-disulfid (Reaktion b) und im Falle der Reaktion 2) O,O-Diäthyl-S-(*p*-chlorphenylmercapto)-dithiophosphat und *p*-Chlorbenzolnatrium-sulfinat, was die Richtigkeit des von uns vermuteten Reaktionsmechanismus unterstützt.

Die Reaktion 2) ist gleichfalls eine neue Darstellungsmethode der O,O-Diäthyl-S-(arylmercapto)-dithiophosphate.

Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse, wie auch den früheren Arbeiten gemäß, [1–5] können wir schließen, daß die Reaktionen zwischen den Natriumsalzen thiophosphoriger und Dithiophosphorsäuren mit den aromatischen Säurechloriden des zweifach, dreifach und vierfach koordinierten Schwefelatoms von dessen Koordinationszustande, nicht aber von dem Koordinationszustande des Phosphoratoms abhängt: O,O-Diäthyl-natriumthiophosphit bzw. O,O-Diäthyl-natrium-dithiophosphat mit Arylschwefelchloriden führen zu den entsprechenden Kondensationsprodukten (obwohl in diesen Salzen das Phosphoratom sich dreifach bzw. vierfach koordiniert verhält), während die Reaktionen derselben Salze mit Arylsulfinyl bzw. -sulfonylchlorid komplizierte, von der chlorierenden Wirkung der Säurechloride verursachte Prozesse darstellen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Umsetzung von O,O-Diäthyl-natrium-dithiophosphat mit* p-*Chlorbenzolsulfinsäurechlorid*

In einen mit Thermometer, Rührer, Calciumchlorid-Rohr und Tropftrichter ausgestatteten Dreihalskolben werden 20,8 g O,O-Diäthyl-natrium-dithiophosphat in 30 ml Benzol eingeführt. Zu dem auf +5° gekühlten Reaktionsgemisch wird unter Rühren 19,5 g *p*-Chlorbenzolsulfinylchlorid in 30 ml Benzol zugetropft, wobei die Temperatur nicht 10° übersteigen soll. Nach 2 Stdn. Rühren und 24 Stdn. Stehenlassen wird das Reaktionsgemisch abfiltriert und wie folgt, verarbeitet:

a) Der Niederschlag wird im Vakuumexsikkator getrocknet (10,2 g), mit absol. Methylalkohol gekocht, wobei ein Teil in die Lösung geht. Der nichtgelöste Teil (4,5 g NaCl) wird abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, die zurückgebliebenen Kristalle (III) (4,8 g) folgenderweise identifiziert: sie geben die für Natrium-arylsulfinate charakteristische Reaktion in Glyzerin mit Indigotin[9]; die durch Ansäuern der wässerigen Lösung von III ausgefallenen Kristalle werden mit Äther extrahiert, die Lösung über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt (10 Torr). Weiße Kristalle Schmp. 99—101°. Für *p*-Chlorbenzolsulfinsäure in der Lit.[10] Schmp. 100—102°. Misch. Schmp. ohne Depression.

b) Das benzolische Filtrat wird mit 100 ml Benzol versetzt, mit 40 ml Wasser gewaschen, die benzolische Schicht abgetrennt, über $CaCl_2$ getrocknet, Benzol im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 500 ml Petroläther versetzt und auf 0° abgekühlt, wobei sich weiße Kristalle (I) ausscheiden, die abfiltriert werden. Diese Operation wird dreimal wiederholt. Die erhaltenen Kristalle (5 g), nach Umkristallisation aus Benzol mit Tierkohle, schmelzen bei 138°. In der Lit.[6] Schmp. für *p*-Chlorphenylester-*p*-chlorbenzolsulfonthiosäure 136—138°. Misch. Schmp. ohne Depression. Nachdem I abfiltriert und der Petroläther entfernt wird, bleibt ein flüssiger gelber Rückstand zurück (13,8 g), dessen Dünnschichtchromatogramm 2 Substanzen ausweist. Dieser Rückstand wird chromatographisch getrennt (Silicagelsäule, Länge 75 cm, ∅ 4 cm, für 1 g Substanz 200 g Silicagel; Lösungsmittel: Gemisch von 97,5% Benzin und 2,5% Äthyläther). Die Trennungs- und Reinheitskontrolle der individuellen Verbindungen wird durch Dünnschichtchromatographie verfolgt: (mit Silicagel beschichtete Glasplatten 2 × 7 cm, Schichtdicke des Absorbenten 0,1—0,2 mm, Laufmittel: Gemisch von 97,5% Benzin und 2,5% Äthyläther; Indikator 0,5 g $KMnO_4$ in 10 ml konz. H_2SO_4). Mit Hilfe der Chromatographie werden zwei Substanzen (II und IV) getrennt. Nach der Entfernung im Vakuum des Eluenten werden II bzw. IV einer Destillation unter vermindertem Druck unterworfen.

Für II $Sdp_{0,2}$ 135°, n_D^{20} 1,5580, d_4^{20} 1,2539. In der Lit.[7] für $[(C_2H_5O)_2P(S)]_2S_2$ n_D^{25} 1,5600. $C_8H_{20}O_4P_2S_4$ (370,5) *ber.*: P 16,72; S 34,62; *gef.*: P 16,64; S 34,47.

Für IV $Sdp_{0,8}$ 154°, n_D^{20} 1,6060, d_4^{20} 1,2990, MR_D *ber.*: 87,20; *gef.*: 87,29. Für $(C_2H_5O)_2$ $P(S)SSC_6H_4Cl_{(p)}$ in der Lit.[8] $Sdp_{0,6}$ 146°, n_D^{20} 1,6062, d_4^{20} 1,2970. Für C_{10} $H_{14}ClO_2PS_3$ 328,8) *ber.*: P 9,42; S 29,26; *gef.*: P 9,19; S 29,08.

2. *Umsetzung von O,O-Diäthyl-natrium-dithiophosphat mit* p-*Chlorphenylester der* p-*Chlorbenzolthiosulfonsäure*

In einem wie oben ausgestatteten Dreihalskolben werden 4,8 g J, 3,1 g O,O-Diäthylnatrium-dithiophosphat und 20 ml Benzol versetzt, das Reaktionsgemisch 20 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt, abfiltriert. Der Niederschlag III 2,5 g wurde wie oben identifiziert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand des Filtrates mit 200 ml Petroläther versetzt, auf 0° abgekühlt, wobei sich 0,5 g nicht reagiertes J ausscheidet; dieses wird abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt (im Vakuum), und der Rückstand (gelbliches Öl) einer Vakuumdestillation unterworfen.

$Sdp._{0,7}$ 151°, n_D^{20} 1,6063, d_4^{20} 1,3000. Für $(C_2H_5O)_2$ $P(S)SSC_6H_4Cl_{(p)}$ MR_D *ber.*: 87,20, *gef.*: 87,26. Für $C_{10}H_{14}ClO_2PS_3$ (328,8) *ber.*: P 9,42; *gef.*: P 9,16.

3. *Umsetzung von O,O-Diäthyl-thiophosphon-schwefelchlorid mit O,O-Diäthyl-natrium-dithiophosphat*

O,O-Diäthyl-thiophosphon-schwefelchlorid wurde nach der von uns unlängst beschriebenen Methode dargestellt.[11] $Sdp_{0,06}$ 52°, n_D^{20} 1,5270, d_4^{20} 1,2688. Für $(C_2H_5O)_2$ $P(S)SCl$ MR_D *ber.*: 53,41; *gef.*: 53,28.

In einen mit Tropftrichter und $CaCl_2$-Rohr versehenen Zweihalskolben, werden 0,01 Mol O,O-Diäthyl-natrium-dithiophosphat in 10 ml absol. Benzol eingetragen und 0,01 Mol O,O-Diäthyl-thiophosphon-schwefelchlorid in 10 ml absol. Benzol bei 10° zugetropft. Es tritt eine Entfärbung des O,O-Diäthyl-thiophosphon-schwefelchlorids ein. Das entstandene NaCl wird abfiltriert, das Lösungsmittel bei 10 Torr entfernt und der Rückstand abdestilliert. $Sdp_{0,5}$ 145—146°, n_D^{20} 1,5590, d_4^{20} 1,2545.

---

[10] W. Davies und E. Swalow-Wood, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 1122.

[11] L. Almasi und A. Hantz, *Chem. Ber.*, **97**, 661 (1964).

Den berechneten Molrefraktionen legten wir die in der Literatur[12, 13, 14] bestimmten auf die D-Linie bezogenen Mittelwerte der Bindungsrefraktionen zugrunde.

*

Wir danken Kollegin E. Hamburg für die Aufnahme der IR-Spektren. An dieser Stelle sei auch dem Kollektiv für Mikroanalyse des Instituts für die Ausführung der Analysen gedankt.

---

[12] A.I. VOGEL, W.T. CRESSWELL, G. JEFFERY und J. LEICESTER, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 514·

[13] R. SAYRE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5438 (1958).

[14] L. ALMASI und A. HANTZ, *Chem. Ber.*, **94**, 725 (1961).

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 293–299 (1965)

L'INFLUENCE DES IMPURETÉS DANS LE MONOMÈRE LORS DE LA POLYMÉRISATION STÉRÉOSPÉCIFIQUE DE L'ISOPRÈNE

ELENA CEAUȘESCU, SILVIA BITTMAN, VICTORIA FIEROIU, IZABELA FLORESCU et CORNELIA IVAȘCU

ICECHIM (Institut de recherches chimiques), Bucarest

Reçu à la rédaction le 28 juillet 1964

Le présent travail a pour objet l'étude de l'influence de la nature des impuretés dans le monomère, lors du processus de polymérisation stéréospécifique de l'isoprène ; les caracteristiques finales du polymère résultant dépendent, en effet, de la concentration et, en particulier, de la nature de ces impuretés.

Du fait que l'isoprène peut être obtenu par plusieurs procédés de synthèse, la nature de ses impuretés dépend, d'une part, du procédé utilisé et, d'autre part, de la composition de la matière première.

Le haut degré de pureté exigé de l'isoprène est dû à la sensibilité élevée des catalyseurs stéréospécifiques vis-à-vis des impuretés présentes dans le système et qui peuvent agir, soit par inhibition totale ou partielle de la polymérisation, soit par modification de la cinétique et du mécanisme de réaction de la polymérisation.

Bien que les chercheurs aient reconnu la nécessité d'une pureté avancée de l'isoprène utilisé pour la polymérisation stéréospécifique, l'aspect quantitatif de ce problème n'a cependant été traité que dans un petit nombre de travaux. [1,2]

Ainsi, M.V. Mayor et ses collaborateurs, préconisent les tolérances suivantes, indiquées dans le tableau 1, pour les impuretés de l'isoprène utilisé à la polymérisation à l'aide du complexe résultant des alkyles d'aluminium et $TiCl_4$. [1]

Dans les travaux de R.F. Lynn et collaborateurs, [2] on montre, de même, la composition d'un isoprène considéré comme polymérisable (tableau 2).

Il faut remarquer le fait que, tandis que, selon Mayor, la teneur admissible en cyclopentadiène est de 100 ppm, selon Lynn et ses collaborateurs, celle-ci doit être même inférieure à 50 ppm. Cette même observation s'applique aussi à la teneur en oléfines.

Dans le travail de Dawans et collaborateurs, [3] on fait une présentation plus détaillée de la nature des substances et de leur mode d'action en tant qu'impuretés dans la polymérisation stéréospécifique de l'isoprène. Elles peuvent être classées en 3 groupes :

---

[1] R.H. Mayor, W.M. Saltman et R.M. Pierson, *Petroleum Refiner*, **37**, 208 (1958).

[2] R.E. Lynn et J.C. Healy, *Chem. Eng. Progr.*, **1961**. 46.

[3] F. Dawans et G. Lefèvre, *Rev. Inst. franç. Pétrole*, **17**, 110 (1962).

1) Substances qui détruisent le système initiateur : oxygène, eau, composés oxygénés, anhydride carbonique, etc.

2) Substances qui réagissent avec le monomère en donnant des composés qui sont indésirables. Par exemple, l'oxygène forme des peroxydes d'isoprène.

3) Substances qui modifient le mode d'action de l'initiateur, à savoir :

— celles qui inhibent la polymérisation partielle ou totale, telles que : oléfines, dimère d'isoprène, pipérylène, cyclopentadiène, etc. ;

— celles qui diminuent le poids moléculaire, par exemple, les dérivés acétyléniques ;

— celles qui modifient le mécanisme de réaction, telles que : éthers, esters, amines, etc. ;

— celles qui provoquent la formation d'un gel comme par exemple, les composés vinyl-acétyléniques.

Dans certains des travaux publiés mentionnés précédemment, [3] on spécifie que, pour la polymérisation de l'isoprène, on a utilisé comme catalyseur le complexe à base d'alkyl-aluminium + $TiCl_4$. En ce qui concerne la qualité de l'isoprène utilisé dans la polymérisation à l'aide des catalyseurs organo-lithiens ou du lithium métallique, la pureté du monomère doit être plus avancée que dans le cas du complexe alkyl-aluminium + $TiCl_4$. Ceci est dû au fait que, pour réaliser des polymères à haut poids moléculaire, le catalyseur doit être en quantité faible, de l'ordre de 0,01 % et même moins, cette quantité pouvant facilement être détruite par les impuretés. [4,5]

Dans les brevets publiés ces dernières années, [6,7] il apparaît des divergences de vue en ce qui concerne la nature des substances mélangées à l'isoprène et qui peuvent être considérées comme des impuretés lors de la polymérisation stéréospécifique à l'aide d'un catalyseur de lithium.

En considérant le fait que, par rapport aux oléfines, les composés du lithium sont des catalyseurs à faible vitesse de polymérisation, on a expérimenté la polymérisation d'un mélange d'hydrocarbures, contenant moins de 50 % d'isoprène, le reste étant composé d'hydrocarbures saturés et d'oléfines en quantité relativement importante.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Au cours des travaux, on a utilisé pour les polymérisations plusieurs types d'isoprène (tableau 3), provenant de procédés de synthèse divers, de firmes diverses, et qui ont été classés, en fonction de la teneur en impuretés, de la façon suivante :

Isoprène type I (à environ 0,1 % d'oléfines linéaires)

---

[4] R.S. Stearns et L.E. Forman, *J. Polymer Sci.*, **51**, 381 (1959).

[5] A.P. Korotkov, N.N. Chesmokova et L.B. Trukhmanova, *Vysokomol. Soedineniya*, **1**, 46 (1959).

[6] Shell International Research Maatschapij N.V., B.P. 865.758.

[7] B.F. 1.253.416.

Tableau 1

Limites admissibles pour les impuretés de l'isoprène utilisé dans une polymérisation type avec un alkyl d'aluminium

Matériaux	limite approximative max. tolérée
Aliphatiques saturés à structure simple	très grande
Composés hétérogènes (de S, O_2 et N_2)	100 ppm
Acétyléniques (α ou internes)	0,01 %
Oléfines simples C_4-C_6	1 à 3 % env.
Cyclopentadiène	100 ppm
Dimère d'isoprène	500 ppm

Tableau 2

Exemple d'isoprène polymérisable	
Isoprène	99,4 % mol
Cyclopentadiène	50 ppm
2-butène	50 ppm
Cyclopentène	100 ppm
Oléfines, dioléfines	Les exigences ne sont pas suffisamment définies mais la teneur doit être faible
Soufre au-dessous de 5 ppm	

Tableau 3

Composition des types d'isoprène utilisés (en %)

Isoprène type	Conc. %	Impuretés prédominantes		Composés acétyléniques %	Composés carbonyliques %	Composés azotés %	Observations
		nature	quant. %				
I	99,88	Oléfines linéaires	$\sim$ 0,10	$<$ 0.0005	$<$ 0,01	$<$ 0,0003	—
II	99,7	Oléfines ramifiées	0,08	$<$ 0,0005	$<$ 0,01	$<$ 0,0003	—
III	96	Oléfines linéaires	$\sim$ 1,0	$<$ 0,0005	$<$ 0,01	$<$ 0,0003	Contient 2,5 % d'hydrocarbures saturés
IV	98,5	Oléfines linéaires	0,60+	$<$ 0,0005			
		Oléfines ramifiées	0,80		$<$ 0,01	$<$ 0,0003	—
V	99,5	Diènes à doubles liaisons contiguës	$<$ 0,5	$<$ 0,0005	$<$ 0,01	$<$ 0,0003	—

Isoprène type II (à oléfines ramifiées)
Isoprène type III (à environ 1 % d'oléfines linéaires)
Isoprène type IV (à oléfines linéaires et ramifiées)
Isoprène type V (à diènes à doubles liaisons contiguës)

Pour les polymérisations, on a utilisé comme solvant un hydrocarbure aliphatique saturé, tel que :
n-heptane, n-hexane ou des coupes heptaniques, hexaniques, pratiquement exemptes d'aromatiques, d'insaturés, de composés soufrés.

Les catalyseurs utilisés étaient :

a) $AlR_3 + TiCl_4$ et
b) RLi

On travaillait dans une installation de laboratoire semi-métallique, construite de telle façon que les opérations de purification des matières premières, de polymérisation et de séparation du polymère de la solution aient lieu l'une après l'autre, dans cette même installation.

Toutes les opérations étaient effectuées en atmosphère d'azote purifié, ayant une teneur en oxygène et en eau respectivement de 5 ppm environ.

Le mélange isoprène + solvant anhydrisé pour la polymérisation avait moins de 10 ppm d'eau.

Les réactions de polymérisation ont été conduites dans des conditions bien établies et décrites comme suit.

A la fin de la polymérisation, les solutions de polymère étaient désactivées à l'acétone, ensuite on lavait la solution de polymère pour éliminer les restes de catalyseur afin de réduire la teneur en cendres dans le polymère.

Le polymère était séparé de la solution par de l'eau chaude, le solvant étant en même temps distillé.

L'installation de polymérisation était munie d'une série d'appareils de mesure et contrôle qui permettaient de vérifier la réalisation des conditions de pureté nécessaires à l'obtention de résultats expérimentaux reproductibles.

CONDITIONS D'EXPÉRIENCE ET RÉSULTATS

a) On a polymérisé les types d'isoprène de I à V à l'aide des catalyseurs résultants de la réaction $AlR_3 + TiCl_4$.

On a conduit la réaction en exotherme libre, afin de suivre l'activité du catalyseur. Sur la figure 1, on donne les exothermes des réactions de polymérisation des divers types d'isoprène. D'après la représentation graphique, on peut en déduire l'ordre de réactivité des types d'isoprènes utilisés, à savoir :

Type I > Type II > Type III > Type IV > Type V

Des résultats obtenus lors de la caractérisation des polymères et d'après le taux de conversion dans la polymérisation, il ressort que, bien que les types d'isoprène de I à IV diffèrent entre eux par la vitesse de réaction, les résultats finaux sont très proches. Par contre, pour la polymérisation de l'isoprène de type V, on obtient des taux de conversion très faibles et même nuls pour des pourcentages de catalyseur un peu plus faibles.

En analysant ces résultats d'après la composition des différents types d'isoprène, il ressort que les types à teneur plus élevée en oléfines linéaires et ramifiées ont une vitesse de réaction plus petite, ceci n'affectant cependant pas les résultats quantitatifs et qualitatifs des polymères obtenus.

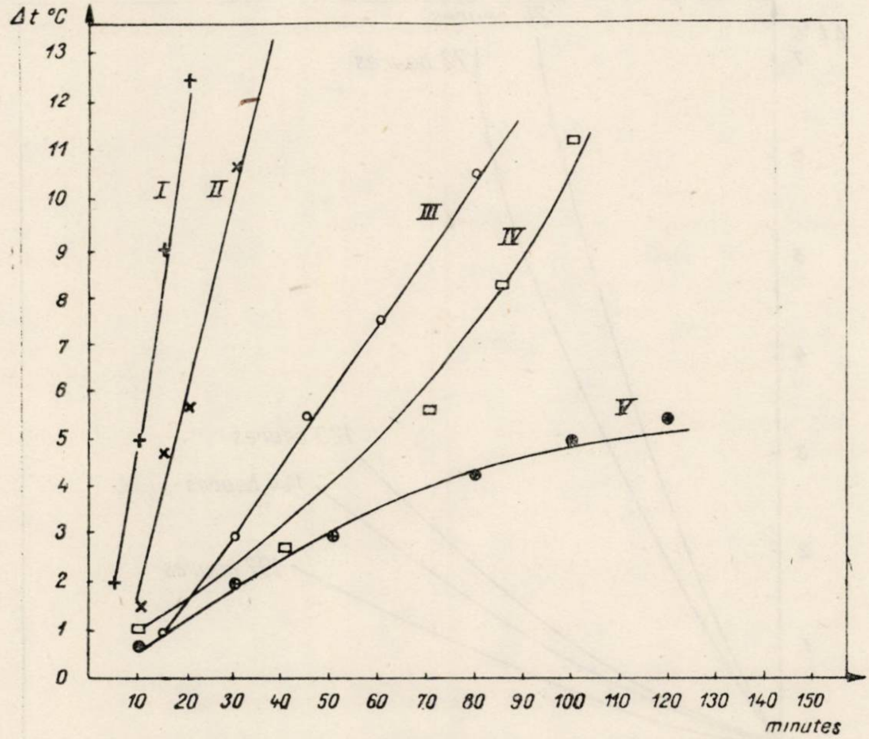


Fig. 1. — Exothermes des réactions de polymérisation des différents types d'isoprène

La présence de diènes à doubles liaisons contiguës (isoprène de type V) affecte cependant aussi bien la vitesse de réaction que les résultats quantitatifs et qualitatifs des polymères.

L'exotherme qui apparaît lors de la polymérisation de ce type d'isoprène peut résulter, non seulement de l'exothermicité de la réaction mais aussi de la décomposition du catalyseur.

b) La polymérisation des types d'isoprène I, III et V, à l'aide de catalyseurs organo-lithiens a donné lieu aux observations suivantes : la réactivité des types d'isoprène I et III, tirée des exothermes des réactions de polymérisation et l'analyse des résultats sur les polymères obtenus, conduisent à des constatations similaires à celles des expériences effectuées à l'aide de $AlR_3 + TiCl_4$.

Lors de la polymérisation de l'isoprène de type V, bien que l'exotherme de réaction soit assez élevé, il en résulte cependant à la fin un faible taux de conversion, le polymère ayant de plus des propriétés inférieures. Cela nous conduit à observer que, outre l'effet thermique de la réaction de polymérisation, il se dégage aussi une chaleur de décomposition du catalyseur qui semblerait être plus grande que dans le cas de l'emploi des catalyseurs à base de $AlR_3 + TiCl_4$.

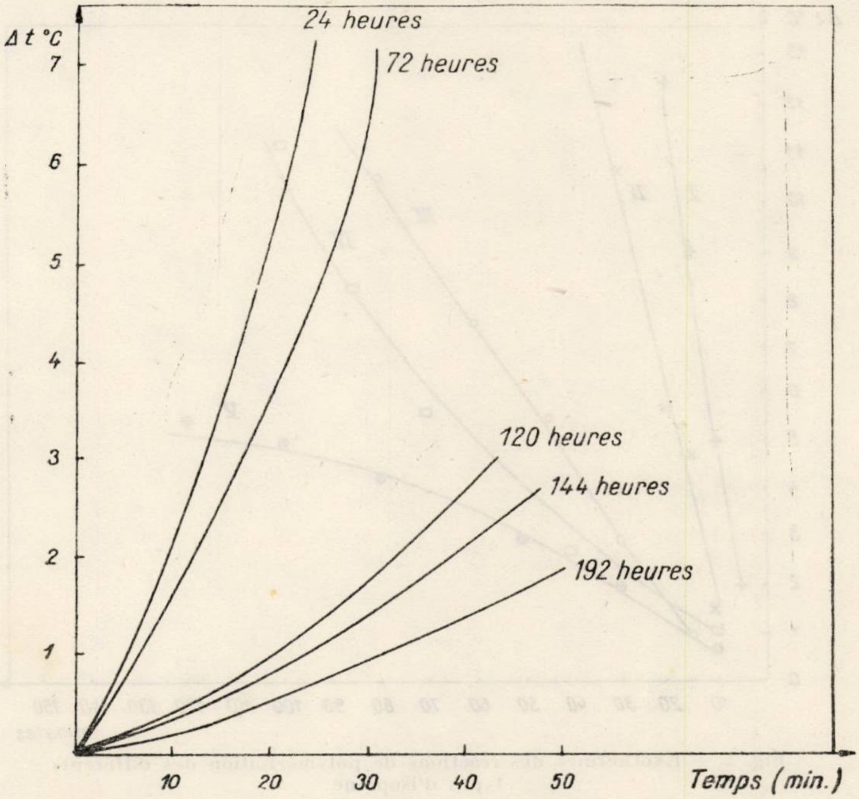


Fig. 2. — Exothermes des réactions de polymérisation des mélanges isoprène + solvant, stockés pendant des périodes de temps différentes.

c) On a étudié, de même, l'influence du temps de stockage, après distillation, du mélange isoprène + solvant, sur la marche de la polymérisation.

On a ainsi polymérisé l'isoprène de type III, à savoir celui à teneur de 1% environ d'oléfines, après l'avoir stocké en mélange avec le solvant pendant des durées différentes de 24, 72, 120, 144 et 192 heures.

Les polymérisations ont été conduites en exotherme libre. Sur la figure 2 on représente l'exotherme des réactions de polymérisation des mélanges isoprène + solvant, stockés pendant des périodes variées.

Sur la représentation graphique, on a mis en évidence la première période de la réaction d'ou l'on peut voir l'influence du temps de stockage sur la période d'induction.

Sur la base de cette représentation et d'après l'analyse des résultats, on peut conclure :

— Par stockage de l'isoprène en mélange avec le solvant pendant des durées différentes, la période d'induction s'accroît au fur et à mesure que la durée du stockage augmente.

— La vitesse de réaction diminue avec la durée du stockage.

— Le poids moléculaire n'est pas modifié.

— Le taux de conversion décroît.

OBSERVATIONS

Dans certaines conditions d'expérimentation, on a utilisé différents types d'isoprène dont les compositions diffèrent entre elles suivant la teneur en hydrocarbures saturés, oléfines et diènes ; en ce qui concerne la teneur en composés acétyléniques, carbonyliques, azotés, ceux-ci ont des valeurs proches et des limites admissibles.

En corrélant les resultats obtenus lors de la polymérisation avec la composition de l'isoprène, il ressort que :

1) Dans la polymérisation de l'isoprène à l'aide des catalyseurs formés de (AlR_3 + $TiCl_4$) ou RLi, on peut utiliser un monomère ayant environ 1 % d'oléfines, sans affecter sensiblement la vitesse de réaction de la polymérisation et les propriétés du polymère résultant.

2) Les diènes à doubles liaisons contiguës, contenus dans l'isoprène, même en proportion de moins de 0,5 %, constituent un puissant inhibiteur sur la polymérisation stéréospécifique de l'isoprène, aussi bien avec les catalyseurs de AlR_3 + $TiCl_4$ que ceux d'alkyl-lithium.

3) L'élément important pour caractériser la pureté de l'isoprène dans la polymérisation à l'aide de (AlR_3 + $TiCl_4$) et RLi n'est pas représenté seulement par sa concentration, mais en particulier, par la nature et la teneur des impuretés. On peut utiliser, par exemple, un isoprène d'une concentration de 96 % (type III), mais contenant pour le reste 2,5 % d'hydrocarbures saturés qui se comportent comme des substances inertes à la polymérisation, et 1,5 % d'impuretés dont la nature et la concentration se trouvent dans les limites admissibles.

4) Le stockage de l'isoprène en mélange avec le solvant conduit à la formation de certains inhibiteurs qui, jusqu'à présent, n'ont pu être décelés à l'analyse, mais dont la présence se traduit par une prolongation de la période d'induction à la polymérisation et par une baisse du taux de conversion, dues probablement à une consommation partielle du catalyseur.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 293–299 (1965)

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 301–303 (1965)

NOTIZ ÜBER DIE REAKTION DES O,O-DIÄTHYL-NATRIUM-THIOPHOSPHITES MIT SCHWEFELKOHLENSTOFF

LUCREŢIA ALMASI und LADISLAU PASKUCZ

Chemisches Institut der Akademie der Rumänischen Volksrepublik,
str. Donath 59–65, Cluj

Eingegangen am 4. August 1964

In Fortsetzung unserer früheren Arbeiten [1-4] bezüglich der Reaktionsfähigkeit des stark nukleophilen O,O-Diäthyl-natrium-thiophosphites wird in der vorliegenden Notiz seine Reaktion mit Schwefelkohlenstoff, in verschiedenen Lösungsmitteln und anschließende Alkylierung mit Äthyljodid untersucht.

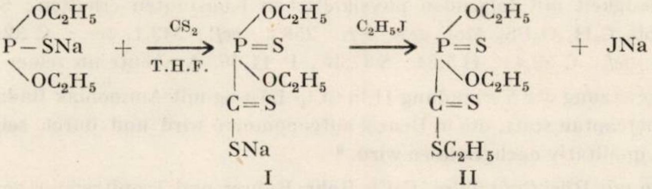
Dieses Syntheseprinzip ist nur in einem Patent [5] erwähnt, wobei durch Thioalkylieren der Alkalisalze der Thiophosphono-dithiocarbonsäureestern mit Halogenäthylalkylsulfiden die Verbindungen der Formel $(RO)_2P(S)-C(S)-S-CH_2-CH_2SR$ erhalten wurden, während die Reaktion des Schwefelkohlenstoffs mit O,O-Diäthyl-natrium-phosphit eingehender untersucht wurde. [6, 7]

Diesen Literaturangaben [6, 7] nach verläuft die Reaktion zwischen O,O-Diäthyl-natrium-phosphit mit Schwefelkohlenstoff in Tetrahydrofuran und anschließendes Alkylieren unter der Bildung des S-Methyl-methoxyphosphinylthiolformiates, während in Äthyläther ein komplizierter Reaktionsprozeß stattfindet und als Hauptprodukt O,O-Diäthyl-S-methyl-dithiophosphat entsteht.

Die Autoren [7] der obigen Arbeit sind der Meinung, daß die Aufklärung dieser Reaktion weitere Forschungen verlangt.

Interessant ist das Verhalten des O,O-Diäthyl-natrium-thiophosphites gegen Schwefelkohlenstoff in verschiedenen Lösungsmitteln, anschließende Alkylierung mit Äthyljodid zu untersuchen und auf diese Weise die bisher unbekannte Verbindung der Formel $(C_2H_5O)_2P(S)C(S)SC_2H_5$ zu erhalten.

Falls die Reaktion im wasserfreien peroxydfreien Tetrahydrofuran ausgeführt wird, verläuft sie vorwiegend folgenderweise :



$$(C_2H_5O)_2P-SNa + \xrightarrow[\text{T.H.F.}]{CS_2} (C_2H_5O)_2P(=S)-C(=S)-SNa \xrightarrow{C_2H_5J} (C_2H_5O)_2P(=S)-C(=S)-SC_2H_5 + JNa$$

I II

---

[1] L. Almasi und A. Hantz, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. chim. Nauk*, **1959**, 1585.

[2] L. Almasi und L. Paskucz, *Chem. Ber.*, **96**, 2024 (1963).

[3] K. Almasi und L. Paskucz, *Chem. Ber.*, **97**, 623 (1964).

[4] L. Almasi und G. Hantz, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 155 (1964).

[5] CIBA SOC. SCHWEIZ, E.P. 1 197 647, *Chem. Zentr.*, **1961**, 16 627.

[6] D.W. Grisley Jr., *J. Org. Chem.*, **26**, 2544 (1961).

[7] B.A. Arbusov, E.N. Dianova und R.R. Shagulin, *Zhur. obshchei Khim.*, **31**, 4015 (1961).

Die Verbindung I wurde nicht isoliert sondern weiter äthyliert und nach zweimaliger Chromatographierung des Reaktionsproduktes auf einer Silicagelsäule die Verbindung II (eine tiefrote Flüssigkeit) in reinem Zustande erhalten. Die Reinheit von II wurde durch Dünnschichtchromatographie verfolgt.

Analysenangaben (C, H, S, P), Molgewicht, IR-Spektrum, Abspaltung mit Ammoniak der $-SC_2H_5$-Gruppe sind im Einklang mit der postulierten Struktur.

Falls die obige Reaktion in Benzol ausgeführt wird, entsteht kein II, sondern bildet sich als Hauptprodukt O,O-Diäthyl-S-äthyl-dithiophosphat, eine bekannte Verbindung, die durch physikalische Konstanten (die mit den in der Literatur für diese Verbindung angegebenen[8] übereinstimmen), Molrefraktion und IR-Spektrum identifiziert wird.

Sowie im Falle der Reaktion des O,O-Diäthyl-natrium-phosphites mit Schwefelkohlenstoff, ist die von uns untersuchte Reaktion nicht vollständig geklärt, da sich neben der im reinen Zustande erhaltenen Verbindungen noch mehrere Produkte bilden.

1. In einem mit Tropftrichter, Rührer, $CaCl_2$-Rohr, Thermometer, versehenen Dreihalskolben wird ein Gemisch von 55 g O,O-Diäthyl-natrium-thiophosphit, 90 ml absol. wasserfreies peroxydfreies Tetrahydrofuran auf 0° abgekühlt, unter Rühren tropfenweise mit 38 g CS_2 versetzt, wobei die Temperatur nicht über 6–8° steigen soll. Die rotgefärbte Reaktionsmischung wird bei derselben Temperatur mit 31 g Äthyljodid versetzt, eine Std. weiter bei Zimmertemperatur gerührt, in ein Gemisch von Eis und Wasser gegossen, die organische Schicht mit Äthyläther extrahiert mit Wasser (4 × 500 ml) gewaschen auf Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel bei 15 Torr entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert:

1. $Sdp_{0,5}$	96–112°	n_D^{25} 1,5500
2. $Sdp_{0,5}$	112–118°	n_D^{25} 1,5700
3. $Sdp_{0,5}$	118–120°	n_D^{25} 1,5720
4. $Sdp_{0,5}$	120–121°	n_D^{25} 1,5710

Die Fraktionen 3 und 4 wurden vereinigt und zweimaliger Chromatographierung unter Verwendung einer Silicagelsäule (Länge 75 cm, Ø 4 cm, für 1 g Substanz 200 g Silicagel, Lösungsmittel: Benzin (70–85°)) unterworfen.

Die Trennungs- und Reinheitskontrolle der individuellen Verbindungen wird durch Dünnschichtchromatographie verfolgt (mit Silicagel beschichtete Glasplatten (2 × 7 cm) Schichtdicke des Absorbenten 0,2–0,1 mm, Laufmittel: Benzin. Indikator: 5% wässerige Silbernitratlösung). Nach der Entfernung des Benzins bei 10 Torr wird eine einheitliche dunkelrot gefärbte Flüssigkeit mit folgenden physikalischen Konstanten erhalten: $Sdp_{0,2}$ 103°, n_D^{20} 1,5760, d_4^{20} 1,2050, $C_7H_{15}O_2PS_3$ Mol. gew. *ber.*: 258,4; *gef.*: 243,1. *ber.*: C 32,53; H 5,85; S 37,23; P 11,99; *gef.*: C 32,44; H 5,64; S 37,46; P 11,66. Ausbeute an reiner Substanz 6 g.

Bei der Versetzung der Verbindung II in CCl_4- Lösung mit Ammoniak findet eine Abspaltung von Äthylmercaptan statt, die in Benzol aufgenommen wird und durch seine charakteristische Reaktion qualitativ nachgewiesen wird.[9]

2. In einen mit Rückflußkühler, $CaCl_2$-Rohr, Rührer und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben werden 20 g 0,0-Diäthyl-natrium-thiophosphit, 60 ml absol. Benzol eingeführt, bei Zimmertemperatur 14 g CS_2 in 30 Minuten unter Rühren zugetropft, das Reaktionsgemisch

---

[8] M.I. Kabachnik und T.A. Mastriukova, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. chim. Nauk*, **1952**, 727.

[9] Houben-Weyl, „Methoden der organischen Chemie", 2. Bd., 1953, S. 576.

eine halbe Std. auf 50° aufbewahrt, 20 g Äthyljodid zugetropft und das Reaktionsgemisch zwei Stdn. auf 70° unter häufigem Rühren gehalten. Nach 24 Stdn. wird das Reaktionsgemisch mit 160 ml Petroläther versetzt, abfiltriert, das Lösungsmittel bei 10 Torr entfernt und der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. Man erhält eine Hauptfraktion Sdp$_{0.4}$ 55—100° (8 g) (deren Chromatogramm 5 Substanzen nebeneinander zeigt), der Rest zersetzt sich beim Destillieren. Diese Fraktion wird der Chromatographierung unterworfen, wobei eine Hauptfraktion mit folgenden physikalischen Konstanten erhalten wird: Sdp$_3$ 94°, n_D^{20} 1,5040, d_4^{20} 1,1180. In der Lit. für $(C_2H_5O)_2P(S)SC_2H_5$ n_D^{20} 1,5013, d_4^{20} 1,1168. MR$_D$ *ber*:. 57,21, *gef.*: 56,76. IR-Spektrum identisch mit dem der Verbindung $(C_2H_5O)_2P(S)SC_2H_5$.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 301—303 (1965)

PRINTED IN RUMANIA

12

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală, Partea I, Fitochimie, vol. I** (Traité de biochimie végétale, Ière partie, Phytochimie, Ier vol.), 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl. en couleurs, 41 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), 1964, 578 p., 35 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 1960, 339 p., 16 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂŞCUŢIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

C. D. NENIŢESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 1960, 96 p., 19,20 lei.

G. A. RĂDULESCU, **Proprietăţile ţiţeiurilor româneşti** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 1961, 357 p. + 9 pl., 19,20 lei.

J. REICHEL, **Tehnologia coloranţilor antrachinonici** (Technologie des colorants antraquinoniques), 1961, 440 p. + 3 pl., 21,50 lei.

⁂ **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy. 24.—27. September 1931)**, 1963, 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

I. P. Informaţia — c. 703

43 426

Lei 12.—

F 1103

REFERÁLVA

R

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 10

N° 4

Avril 1965

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

Rev. Roumaine Chim. 10, 305–384 (1965), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C.D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

Rédacteurs en chef adjoints :

A.T. BALABAN et V.E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

Collège de rédaction :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine; EM. BRATU, M. IONESCU, CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine, et Pr G. OSTROGOVICH.

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an.

Le prix d'un abonnement est de 144 lei.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction : 23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

Tome 10, N° 4 Avril 1965

Page

I. G. MURGULESCU et E. I. SEGAL, Les coefficients préexponentiels des constantes de vitesse correspondant à l'ordre zéro pour les réactions endothermiques de décomposition en systèmes solide-gaz 307–322

CANDIN LITEANU, DAN MACAROVICI et DOINA SÎRBU, La solubilité du sulfate de calcium ($CaSO_4 . 2H_2O$) dans des solutions d'acide azotique, azotate de calcium et acide phosphorique . . . . 323–328 ✓

I. TEOREANU, Zum Mechanismus der Bindemittelerhärtung 329–337

DAN RĂILEANU and C.D. NENITZESCU, Synthesis of 5-hydroxyindoles. I. Derivatives of 2-phenyl-5-hydroxyindole . . . . 339–353 ✓

EUGÈNE ANGELESCU et GABRIELLE NICOLAU, Recherches dans le domaine des composés d'insertion. V. Composés d'insertion en solution, formés par les acides biliaires 355–360

C. LITEANU und D. CÖRMÖȘ, Beiträge zum Problem der Äquivalenzpunktbestimmung. VII. Über die Präzision der Äquivalenzpunktbestimmung bei der physikalisch-chemischen linearen Titration mit Hilfe der analytischen Methode und der der kleinsten Quadrate 361–376

MARIA FITI, La radiolyse de l'acétylène en solution. II. L'action des radiations γ sur la solution aqueuse de l'acétylène : l'influence des ions étrangers . . . 377–382 ✓

Rev. Roumaine Chim. **10**, 305–384 (1965), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, 10, 307–322 (1965)

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

LES COEFFICIENTS PRÉEXPONENTIELS DES CONSTANTES DE VITESSE CORRESPONDANT À L'ORDRE ZÉRO POUR LES RÉACTIONS ENDOTHERMIQUES DE DÉCOMPOSITION EN SYSTÈMES SOLIDE-GAZ

I.G. MURGULESCU et E.I. SEGAL

Université de Bucarest, Laboratoire de Chimie Physique,
Bulevardul Republicii 13

Reçu le 10 octobre 1964

On présente le calcul des coefficients préexponentiels des constantes cinétiques correspondant à l'ordre de réaction zéro pour une série de décompositions endothermiques en systèmes solide-gaz qui ont fait l'objet des études expérimentales antérieures.[2,3,4] Le calcul s'effectue à la lumière de la théorie des imperfections de réseau et de leur migration. Les valeurs des coefficients préexponentiels ainsi calculées s'accordent d'une manière satisfaisante avec celles déterminées par voie expérimentale.

INTRODUCTION

L'étude cinétique des réactions endothermiques de décomposition en systèmes solide-gaz, réactions de la forme générale

$$A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + C_{(g)}$$

commencée en 1905[1] constitue encore l'objet de nombreuses recherches. Le nombre relativement grand d'ouvrages consacrés à ce domaine s'explique par son importance théorique et pratique. Effectivement, quoique ces derniers trente ans on ait obtenu d'importants résultats, surtout dans la cinétique formelle de ces réactions, le problème de l'approfondissement de leur mécanisme reste encore ouvert. Beaucoup de réactions endothermiques de décomposition en systèmes solide-gaz présentent un intérêt pratique considérable, car elles sont à la base d'importants processus technologiques, tels que : l'extraction des métaux des minerais, la préparation des matériaux de construction, des catalyseurs, etc. De même, de l'étude de la décomposition des substances solides à grande tension de vapeurs de la composante volatile à la température ordinaire, on peut tirer des conclusions utiles concernant leurs conditions de stockage.

---

[1] G. N. Lewis, *Z. phys. Chem.*, **52**, 310 (1905).

[2] I. G. Murgulescu et E. I. Segal, *Analele Univ. Bucureşti, Seria Şt. Naturii*, 75 (1959).

[3] I. G. Murgulescu et E. I. Segal, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. RPR.*, **7**, *4*, 447 (1959); *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **5**, 4 (1960).

[4] I. G. Murgulescu et E. I. Segal, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **10**, 39 (1962); *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **8**, 51 (1963).

Dans cet ouvrage, on présente un calcul des coefficients préexponentiels des constantes cinétiques correspondant à l'ordre zéro pour toute une série de réactions de déshydratation et de décomposition isothermique de certains cristalohydrates et amines complexes, dans l'hypothèse de certains phénomènes de diffusion des molécules de la composante volatile par la couche de substance décomposée des granules cristallins. L'étude expérimentale de ces réactions a fait l'objet de quelques notes antérieures.[2, 3, 4]

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES SUR LES RÉACTIONS ENDOTHERMIQUES EN SYSTÈMES SOLIDE-GAZ

La théorie des fluctuations hétérophasiques

D'importantes précisions concernant les conditions de l'apparition des germes de la nouvelle phase dans les réactions chimiques ont été faites par M. Volmer et A. Weber[5] qui, pour la compréhension théorique du phénomène, ont appliqué les équations générales des transformations de phase. Leurs travaux ont été continués par N. I. Stranski, P. Kaishev[6] et I. Frenkel,[7] qui a élaboré la théorie des processus de l'apparition de la nouvelle phase dans sa forme la plus générale, connue sous le nom de la théorie des fluctuations hétérophasiques. Une conséquence de cette théorie, d'utilité pratique pour l'étude cinétique de la décomposition des corps solides, est celle suivant laquelle les fluctuations hétérophasiques, suivies par l'apparition d'agrégats moléculaires du produit de réaction ayant des dimensions supérieures à une valeur critique, sont stables et mènent à la formation des germes de la nouvelle phase.

La théorie cinétique formelle des réactions endothermiques de décomposition en systèmes solide-gaz

L'expérience a prouvé que la cinétique des décompositions endothermiques en systèmes solide-gaz est décrite par un grand nombre d'équations, d'où ressort la grande variété des mécanismes de ces réactions. Ainsi surgit la dificulté d'embrasser d'un point de vue théorique unitaire toutes les régularités auxquelles est soumis le déroulement dans le temps de ces processus. P. Jacobs et F. Tompkins[8] tentent une classification et, en même temps, un traitement théorique unitaire des réactions de décomposition en systèmes solide-gaz suivant les lois de la formation et de la croissance des germes du produit de réaction. La formule générale obtenue pour le volume $V\ (t)$ de tous les germes formés au moment t est la suivante :

---

[5] M. Volmer et A. Weber, *Z. phys. Chem.*, **119**, 277 (1926).

[6] I. N. Stranski et P. Kaisev, *Z. phys. Chem.*, **B. 26**, 317 (1934).

[7] I. I. Frenkel, *J. Chem. Phys.*, **7**, 538 (1939).

$$V(t) = \int_0^t \sigma \left[\int_0^t G(x)\, \mathrm{d}x \right]^{\lambda} \left[\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} \right]_{t=v} \mathrm{d}y, \tag{1}$$

où σ représente un facteur de forme égal à π dans le cas des germes bidimensionnels, respectivement $\frac{4\pi}{3}$ dans celui des germes sphériques, y — le moment du début de la croissance des germes, $G\ (x)$ — la vitesse de leur croissance, l'exponent λ a la valeur 1, 2 ou 3, suivant les cas où la croissance des germes est linéaire, bidimensionnelle ou tridimensionnelle, et $\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}$ est l'expression de la vitesse de formation des germes. Et, comme le volume $V\ (t)$ est proportionnel à la masse du produit de réaction formé au moment t, il s'ensuit que l'équation (1) offre la possibilité d'établir, par la théorie, les equations cinétiques qui décrivent les décompositions endothermiques en systèmes solide-gaz, équations qu'on peut confronter avec celles établies sur la base des données expérimentales. Les formules qui résultent à la suite de la particularisation de l'équation (1) pour les différentes lois de formation et de croissance des germes, couvrent la plupart des lois cinétiques obtenues expérimentalement.

En jetant un regard critique sur cette théorie, connue dans la littérature aussi sous le nom de théorie de la nucléation, suivant laquelle la vitesse des réactions endothermiques de décomposition en systèmes solide-gaz est déterminée par la vitesse de formation des germes du produit de réaction, par le nombre des états intermédiaires en relation avec celle-ci et par l'action catalytique du produit de réaction, on peut tirer les conclusions suivantes :

a) Dans le cadre de la théorie de la nucléation, on traite d'un point de vue théorique unitaire la cinétique formelle des réactions endothermiques de décomposition en systèmes solide-gaz. Les résultats obtenus sont bien en accord avec les données expérimentales.

b) Une partie des données expérimentales concernant la cinétique des décompositions endothermiques en systèmes solide-gaz[9,10,11] permettent de conclure sur le caractère autocatalytique de ces réactions.

c) La concordance entre les équations déduites théoriquement dans le cadre de cette théorie cinétique formelle et les données expérimentales, ne confirme pas toujours la justesse du mécanisme sur la base duquel les calculs avaient été développés, car des prémisses différentes posées à la base du calcul peuvent conduire aux mêmes équations cinétiques.

---

[8] P. Jacobs et F. Tompkins, "Chemistry of the solid state", édité par W. E. Garner Edition russe, Moscou, 1961, p. 245.

[9] W. E. Garner et M. G. Tanner, *J. Chem. Soc.*, *(Londres)*, **1930**, 47.

[10] G. V. Sacovici, *Zhur. fiz. Khim.*, **33**, 1847 (1959).

[11] S. Z. Roghinski et E. I. Schultz, *Z. phys. Chem.*, **A 138**, 21 (1928).

Pour la confirmation d'un mécanisme on a besoin, soit de données supplémentaires sur le développement d'une certaine réaction, soit au moins de l'établissement de la signification cinético-moléculaire des constantes qui interviennent dans les équations cinétiques et leur confrontation avec les données expérimentales. La concordance des constantes cinétiques, calculées avec celles déterminées expérimentalement, pourrait fournir un argument en faveur de certaines prémisses mises à la base du calcul. Dans le cadre de la théorie de la nucléation, la résolution des problèmes par cette voie est bien difficile, de sorte que, pour l'approfondissement de l'étude des décompositions endothermiques en systèmes solide-gaz, il est nécessaire de faire appel aussi à d'autres points de vue dans le traitement théorique de ces réactions.

LA PRISE EN CONSIDÉRATION DES PARTICULARITÉS STRUCTURALES DES CORPS SOUMIS À LA DÉCOMPOSITION DANS LE TRAITEMENT THÉORIQUE DES RÉACTIONS ENDOTHERMIQUES EN SYSTÈMES SOLIDE-GAZ

Suivant une autre conception qui a pénétré progressivement dans la littérature de spécialité, la cinétique des décompositions endothermiques en systèmes solide-gaz ne serait pas déterminée par la formation et la croissance des germes du produit de réaction, mais par la structure et la capacité de réaction du corps soumis à la décomposition, par son affinité avec la composante volatile. R. S. Bradley [12] et B. Topley, [13] qui n'ont pas encore exprimé directement cette idée, ont admis que la réaction qui a lieu à interphase peut être traitée du point de vue cinético-moléculaire en utilisant l'équation de Polany-Wigner *

$$v = C \nu e^{-\frac{E}{RT}}, \tag{2}$$

où v représente le nombre de molécules qui quittent l'unité de surface de l'interphase dans l'unité de temps, ν — la fréquence de vibration de la liaison qui doit être rompue, ayant la valeur approximative de $6 \cdot 10^{12} s^{-1}$, C est une constante dépendant du nombre de molécules par unité de surface de l'interphase et E représente l'énergie thermique d'activation de la décomposition. Une analyse détaillée de l'applicabilité de cette équation a été faite par Topley pour la déshydratation du sulfate de cuivre pentahydraté. Pour mettre d'accord la vitesse calculée avec celle déterminée expérimentalement, il a fallu utiliser pour la fréquence la valeur $8 \cdot 10^{11}$ s^{-1}. Dans ce cas, on peut remarquer un accord acceptable entre

---

* L'équation ne contient pas de grandeurs en relation avec la vitesse d'apparition et de croissance des germes.

[12] R. S. Bradley, *Phil. Mag.*, **12**, 290 (1931) ; ref. *Chem. Abstr.*, **25**, 5826 (1931).

[13] B. Topley, *Proc. Roy. Soc.*, **A. 136**, 413 (1932).

les résultats du calcul et les données expérimentales. Dans le cas de la déshydratation des aluns d'ammonium et de potassium, on obtient respectivement des fréquences $8{,}4 \cdot 10^{12}$ s^{-1} et $2{,}2 \cdot 10^{11}$ s^{-1}. Des valeurs anormalement grandes de la fréquence sont calculées pour la déshydratation du carbonate de calcium hexahydraté ($\nu = 10^{34}$ s^{-1}) [14] et de l'alun de chrome ($\nu = 1{,}2 \cdot 10^{25}$ s^{-1}).[15]

L'examen attentif du matériel expérimental concernant l'influence du produit solide de la réaction sur la vitesse de décomposition, montre que celui-ci n'a pas toujours une action catalytique. Même dans le cas de la réaction de décomposition du permanganate de potassium à laquelle on avait consacré de nombreuses études, on n'a pas établi d'une façon exacte le rôle du produit solide de la réaction. Suivant les données de S. Z. Roghinski et E. I. Schultz, [11] le produit de réaction, le bioxyde de manganèse accélère la décomposition, tandis que des données de A. E. Simchen [16] il ressort que celui-ci n'a pas d'influence sur le développement dans le temps de la réaction. E. G. Prout et F. Tompkins [17] ont montré que le bioxyde de manganèse influence la vitesse de décomposition des grands cristaux de permanganate, tandis que la décomposition des poudres n'est pas influencée. G. N. Lewis [1] a observé qu'en ajoutant de l'argent à l'oxyde d'argent on augmente sa vitesse de décomposition, fait contesté par les données de M. M. Pavliucenko. [18] Les travaux de I. V. Macdonald [19] et M. M. Pavliucenko [20] ont montré que le produit solide de la réaction n'augmente pas la vitesse de décomposition de l'oxalate d'argent et du bicarbonate de potassium. Sur la base de l'analyse des données expérimentales sur l'influence du produit solide, M. M. Pavliucenko se prononce contre l'explication de la vitesse des réactions de décomposition en systèmes solide-gaz par leur caractère autocatalytique, explication qui est encore maintenue par B. V. Erofeev et son école, [21] en soutenant le point de vue selon lequel la cinétique de ces processus est déterminée par les propriétés du corps soumis à la décomposition et par sa structure. [22]

La prise en considération de l'influence des défauts du réseau cristallin sur la vitesse des réactions de décomposition thermique des corps solides ouvre la perspective de l'approfondissement de leur mécanisme par cette voie. Il n'y a dans la littérature qu'un nombre relativement petit d'ouvrages dans lesquels la vitesse de décomposition des corps solides se rapporte aux propriétés de cristaux à imperfections des corps soumis à la décomposition. On peut citer en ce sens certains ouvrages sur la décomposition des azides métalliques.[23,24,25,26] L'influence des perturbations du réseau cristallin sur la capacité de réaction du sulfite d'argent a été étudiée par M. M. Pavliucenko et M. P. Ghilevici.[27] À la lumière de la théorie des imperfections de réseau, on peut interpréter aussi les résultats obtenus à l'étude cinétique de la décomposition de l'oxalate d'argent dans le vide et dans l'atmosphère d'hydrogène, oxygène et oxyde de carbone.[28,29]

---

[14] W. E. Garner, "Chemistry of the solid state", édité par W. E. Garner, Edition russe, Moscou, 1961, p. 283.

[15] J. A. Cooper et W. E. Garner, *Proc. Roy. Soc.*, A **174**, 437 (1940).

[16] A. E. Simchen, *Bull. Soc. chim. France*, **1954**, 638.

[17] E. G. Prout et F. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 488 (1944); ref. *Chem. Abstr.*, **39**, 22456 (1945).

[18] M. M. Pavliucenko, *Zhur. fiz. Khim.*, **29**, 996 (1955).

[19] I. V. Macdonald, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 832.

[20] M. M. Pavliucenko et E. N. Vainstein, *Zhur. fiz. Khim.*, **29**, 1173 (1955).

[21] I. I. Smirnova, *Zhur. fiz. Khim.*, **29**, 135 (1955).

[22] M. M. Pavliucenko, *Zhur. fiz. Khim*, **29**, 39 (1955).

La diffusion de la composante volatile par la couche de substance décomposée

Lors du traitement des réactions endothermiques de décomposition en systèmes solide-gaz, tant à la lumière de la théorie de la nucléation, qu'à l'aide de l'équation Polany-Wigner, on a admis que la diffusion de la composante volatile par la couche de substance décomposée a lieu assez vite pour que la vitesse de réaction soit déterminée par le processus qui prend place à l'interphase mais à mesure du déplacement de l'interphase, l'épaisseur de la couche de substance décomposée augmente et la vitesse du processus commence à être déterminée par la diffusion du produit gazeux de la réaction à travers celle-ci. C'est ainsi que, pour être en état d'embrasser le problème d'une manière complète, il est nécessaire de prendre en considération aussi la vitesse de diffusion de la composante volatile par la couche de produit de la réaction. Un traitement mathématique formel de la diffusion du gaz généré pendant les décompositions endothermiques, a été faite par G. Gafner.[30]

Le traitement cinétique formel des réactions endothermiques de décomposition en systèmes solide-gaz correspondant à l'ordre zéro

Aux températures basses, la cinétique des réactions endothermiques de décomposition en systèmes solide-gaz est décrite par des équations cinétiques correspondant à l'ordre zéro de réaction.[2,3,4] Ainsi, dans le cas de la déshydratation du sulfate de zinc, tant la transformation de l'heptahydrate en tétrahydrate que celle de ce dernier en monohydrate, sont décrites par une loi linéaire de la forme

$$m = k_0 t, \tag{3}$$

où m représente la quantité de composante volatile éliminée au moment t, et k_0 est la constante cinétique correspondante.

---

[23] N. F. Mott et R. W. Gurney, ,,Electronic processes in ionic crystal", Oxford, 1957.

[24] P. Gray et T. Waddington, *Proc. Roy. Soc.*, **A 241**, 110 (1957).

[25] J. Thomas et F. Tompkins, *Proc. Roy. Soc.*, **209**, 550 (1951); **210**, 111 (1957).

[26] N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc.*, **A 172**, 326 (1939).

[27] M. P. Ghilevici et M. M. Pavliucenko, ,,Ghétéroghénije khimitcheskiie réaktzii" Minsk, 1961, p. 22.

[28] G. Szabó et E. Biró-Sugar, *Z. Electrochem.*, **60**, 871 (1956).

[29] V. V. Boldyrev, *Kinetica i Kataliz*, **1**, 204 (1960).

[30] G. Gafner, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 981 (1959).

Le phénomène peut être traité comme une conséquence des conditions dans lesquelles se produit la diffusion de la composante volatile de l'intérieur des granules cristallins vers leur surface. Réellement, parce que les produits solides de toutes les réactions étudiées ont de moindres densités que les substances soumises à la décomposition, étant ainsi en état de réaliser des couches protectrices, on peut supposer que la vitesse de décomposition d'un granule cristallin est proportionnelle à la vitesse de diffusion de la composante volatile dans l'une de ses couches superficielles. Comme cette dernière doit être à son tour proportionnelle au gradient de concentration de la composante volatile, il s'ensuit que la vitesse de réaction est donnée par une relation de la forme

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = \alpha D \operatorname{grad} c \tag{4}$$

où c est la concentration de la composante volatile dans la région considérée du granule cristallin, α est une constante, et D est le coefficient de diffusion correspondant. En supposant que D reste constant indépendamment de la concentration, l'équation précédente devient :

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = k \operatorname{grad} c. \tag{5}$$

Aux températures basses, lorsque la vitesse de perte de la composante volatile est petite, le gradient de concentration à la surface du cristal demeure constant pendant la décomposition, et l'équation (5) devient

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = k_0. \tag{6}$$

On retrouve ainsi la loi cinétique linéaire correspondant à l'ordre zéro.

Le calcul des coefficients préexponentiels

Essayons plus loin d'établir la signification cinético-moléculaire des coefficients préexponentiels des constantes de vitesse correspondant à l'ordre zéro, pour les réactions de décomposition endothermique en systèmes solide-gaz.

La vitesse de décomposition d'un granule cristallin est donnée par la relation

$$\frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}t} = DS \operatorname{grad} c, \tag{4'}$$

où μ représente la quantité de la composante volatile libérée par celle-ci au moment t, S est sa surface, que nous allons supposer sphérique, tandis que D et grad c ont les significations établies ci-dessus. La vitesse de décomposition de tous les granules de la masse m_p de la poudre, soumise à la décomposition et qu'on mesure expérimentalement, est obtenue en multipliant cette expression par le nombre correspondant de granules n_g, qu'on peut calculer suivant la formule :

$$n_g = \frac{mp}{\frac{4\pi r3}{3} d}, \tag{7}$$

où r et d sont, respectivement, le rayon d'un granule cristallin et sa densité. Il résulte :

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = n_g DS \operatorname{grad} c. \tag{8}$$

Vu que $S = 4\pi r^2$,

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}r} = \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}V}\,\frac{\mathrm{d}V^{*}}{\mathrm{d}r} \tag{9}$$

et

$$c = \frac{a}{n_g V(r)}, \tag{10}$$

a étant la quantité de la composante volatile qui peut être éliminée de la réaction, des équations (7), (8), (9) et (10) on obtient :

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = D\frac{9a}{r^2}. \tag{11}$$

Etant donné que ce n'est pas toute la surface du granule cristallin qui est effectivement utilisée dans le processus de diffusion, mais seulement la fraction qui revient aux molécules de la composante volatile, il est nécessaire d'appliquer la correction correspondante. Nous admettrons qu'à la surface du granule cristallin le rapport entre la masse de la composante volatile et la masse totale de la substance soumise à la décomposition est le même que dans le volume du cristal. Dans de telles conditions, la surface effective est donnée par la surface du granule cristallin multipliée par ce rapport subunitaire β. Ainsi, il résulte que le second membre de l'expression doit être multiplié par $1/\beta$, car la surface du granule (plus exactement une grandeur proportionnelle à celle-ci) intervient au dénominateur :

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\beta} D\frac{9a}{r^2}. \tag{11'}$$

Il nous reste à établir plus loin la signification cinético-moléculaire du coefficient de diffusion D. Pour cela, nous allons faire appel à certains résultats de la théorie des imperfections de réseau, que nous allons généraliser afin d'embrasser les phénomènes de migration de la composante volatile dans les substances soumises à la décomposition.

---

[*] Dans les formules (9) et (10), V représente le volume d'un granule cristallin.

À la température de réaction, les cristaux absorbant de l'énergie thermique, une partie des molécules de la composante volatile sont déplacées relativement aux positions normales qu'elles occupent dans le réseau à $0°K$. On engendre de cette manière dans le cristal un désordre analogue à celui du type Frenkel dans les cristaux ioniques. Nous allons appeler les positions occupées par les molécules déplacées de la composante volatile des positions quasi interstitielles. Pour le calcul du coefficient de diffusion il est nécessaire d'analyser la migration des molécules de la composante volatile par les positions quasi interstielles. Dans ce but, on considère une succession de positions quasi interstitielles séparées entre elles par la distance l. Une molécule qui se trouve dans une telle position peut émigrer dans une position adjacente par un effet d'escalade d'une barrière de potentiel.

Considérons une molécule de la composante volatile qui se trouve à un moment donné dans le minimum de potentiel A (fig. 1). Notons par ν sa fréquence de vibration autour de la position d'équilibre. Si l'agitation thermique lui fournit l'énergie nécessaire à escalader la barrière de potentiel qui la sépare de la position voisine B, la molécule se déplace dans cette dernière position. Le nombre de transitions effectuées par la molécule de A à B dans l'unité de temps est donné par l'expression :

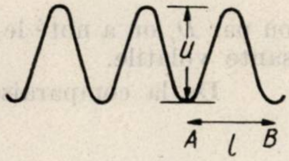


Fig. 1

$$\nu e^{-\frac{U}{kT}}.$$

Admettons que le long de la direction x il y a un gradient de concentration de la composante volatile quasi interstitielle, les valeurs des concentrations exprimées en nombre de molécules par unité de volume dans les sections A et B du cristal étant respectivement n et $n + 1 \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\cdot$

Nous supposons que le gradient de concentration est négatif, de sorte que le nombre de molécules de l'unité de volume dans la section B est moindre que le nombre correspondant de la section A.

Le nombre de molécules qui passent de la position A dans la position B dans l'unité de temps et pour une section perpendiculaire sur la direction x égale à l'unité est donné par l'expression :

$$v_d = n l \nu \, \mathrm{e}^{-\frac{U}{kT}}. \tag{12}$$

La vitesse de la transition inverse de B à A sera respectivement :

$$v_i = \left(n + l\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\right) l \nu \mathrm{e}^{-\frac{U}{kT}}\cdot \tag{13}$$

---

* Le nom est justifié par analogie avec le désordre du type Frenkel et par le fait que les positions interstitielles proprement dites sont occupées par les molécules de la composante volatile même à 0°K.

Sous l'action du gradient négatif de concentration, le déplacement qui résulte se fera de gauche à droite à la vitesse :

$$v = nl\nu e^{-\frac{U}{kT}} - \left(n + 1\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\right) l\nu e^{-\frac{U}{kT}} = -l^2\nu\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} e^{-\frac{U}{kT}}. \tag{14}$$

Suivant la première loi de Fick,

$$v = -D_c\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}, \tag{15}$$

où par D_c on a noté le coefficient de diffusion des molécules de la composante volatile.

De la comparaison des relations (14) et (15), il résulte :

$$D_c = l^2\nu e^{-\frac{U}{kT}}. \tag{16}$$

Le coefficient de diffusion dû au nombre total N_V^c de molécules quasi interstitielles de la composante volatile à la température de réaction est donné par la relation :

$$D = \frac{N_V^c}{N_V} D_c, \tag{17}$$

où N_V représente le nombre total des molécules de la composante volatile.

Il est nécessaire de calculer plus loin la concentration d'équilibre $\frac{N_V^c}{N_V}$ des molécules quasi interstitielles de la composante volatile. La formule générale d'une substance soumise à la décomposition est $mA\ nV$, où m et n représentent le nombre des molécules de la composante non volatile, et volatile respectivement.

Supposons pour généraliser qu'à la température de réaction le nombre de molécules N_A^c et N_V^c sont déplacées des positions réticulaires normales dans des positions interstitielles. Ce déplacement est accompagné par l'apparition dans le réseau de N_A^h et N_V^h vacances. Soient E_A^c, E_V^c, E_A^h et E_V^h des énergies nécessaires pour le déplacement des molécules dans les positions quasi interstitielles et la formation des vacances du type A et V respectivement. Si le cristal soumis à la décomposition contient N molécules, il s'ensuit que

$$N_A = mN \text{ et } N_V = nN, \tag{18}$$

N^A et N_V représentant le nombre des molécules de la composante non volatile, et volatile respectivement.

Du nombre total N^l de positions réticulaires dans lesquelles on peut distribuer les N_A^h et N_V^h vacances $\frac{m}{p} N^l$ reviennent aux vacances de type A et $\frac{n}{p} N^l$ de type V, c'est-à-dire * :

$$\frac{m}{p} N^l = N_A + N_A^h - N_A^c ; \qquad \frac{n}{p} N^l = N_V + N_V^h - N_V^c . \tag{19}$$

Des relations (18) et (19), il résulte :

$$\begin{aligned} N_A^h - N_A^c &= \frac{m}{p} N^l - mN = m\left(\frac{N^l}{p} - N\right); \\ N_V^h - N_V^c &= \frac{n}{p} N^l - nN = n\left(\frac{N^l}{p} - N\right). \end{aligned} \tag{20}$$

Il s'ensuit que

$$\frac{N_A^h - N_A^c}{N_V^h - N_V^c} = \frac{m}{n} \tag{21}$$

et que

$$n\mathrm{d}N_A^h - n\mathrm{d}N_A^c = m\mathrm{d}N_V^h - m\mathrm{d}N_V^c . \tag{22}$$

Le nombre des modes distincts par lesquels on peut répartir les N_A^h vacances entre les $\frac{m}{p} N^l$ positions réticulaires de type A est donné par l'expression :

$$W_A^h = \frac{\left(\frac{m}{p} N^l\right)!}{N_A^h !\left(\frac{m}{p} N^l - N_A^h\right)!} . \tag{23}$$

On obtient une expression analogue aussi pour le nombre des modes de répartition des N_V^h vacances entre les $\frac{n}{p} N^l$ positions réticulaires de type V :

$$W_V^h = \frac{\left(\frac{n}{p} N^l\right)!}{N_V^h !\left(\frac{n}{p} N^l - N_V^h\right)!} . \tag{24}$$

Soit α le nombre de positions quasi interstitielles qui reviennent à une position réticulaire normale. Le nombre des modes distincts dans lequel on répartit les N_A^c et N_V^c molécules entre les αN^l positions quasi interstitielles peut être calculé à l'aide de la relation :

$$W_{AV}^c = \frac{(\alpha N^l)!}{N_A^c !\, N_V^c !\, (\alpha N^l - N_A^c - N_V^c)!} . \tag{25}$$

---

* — par p on a noté la somme $m + n$.

La contribution apportée par les molécules quasi interstitielles et les vacances correspondantes à l'entropie du cristal est

$$S = k \ln W_A^h W_V^h W_{AV}^c . \tag{26}$$

L'énergie interne qui correspond à la formation de ces défauts est donnée par l'expression :

$$E = N_A^h E_A^h + N_V^h E_V^h + N_A^c E_A^c + N_V^c E_V^c . \tag{27}$$

Comme l'énergie libre est généralement définie par la relation

$$F = E - TS,$$

il en résulte pour la contribution des molécules quasi interstitielles et des vacances à l'énergie libre du cristal l'expression :

$$\begin{aligned} F = {} & N_A^h E_A^h + N_V^h E_V^h + N_A^c E_A^c + N_V^c E_V^c - \\ & - kT \ln \frac{\left(\frac{m}{p} N^l\right)! \, \left(\frac{n}{p} N^l\right)!}{N_A^h ! \left(\frac{m}{p} N^l - N_A^h\right)! \; N_V^h ! \left(\frac{n}{p} N^l - N_V^h\right)!} \times \\ & \times \frac{(\alpha N^l)!}{N_A^c ! \, N_V^c ! \, (\alpha N^l - N_A^c - N_V^c)!} \end{aligned} \tag{28}$$

Les valeurs des concentrations d'équilibre $\frac{N_A^h}{N}$, $\frac{N_V^h}{N}$. $\frac{N_A^c}{N}$ et $\frac{N_V^c}{N}$ sont obtenues à la suite de l'application de la condition du minimum de l'énergie libérée $\mathrm{d}F = 0$.

Après avoir effectué les calculs de détail, il résulte l'équation :

$$\begin{aligned} & \left(- \frac{E_A^h}{kT} + \ln \frac{mN}{N_A^h}\right) \mathrm{d}N_A^h + \left(- \frac{E_V^h}{kT} + \ln \frac{nN}{N_V^h}\right) \mathrm{d}N_V^h + \\ & + \left(- \frac{E_A}{kT} + \ln \frac{p\alpha N}{N_A^c}\right) \mathrm{d}N_A^c + \left(- \frac{E_V^c}{kT} + \ln \frac{p\alpha N}{N_V^c}\right) \mathrm{d}N_V^c = 0 \end{aligned} \tag{29}$$

En tenant compte de la relation (22) et en appliquant la méthode des multiplicateurs de Lagrange – on multiplie l'équation (22) par un facteur constant $\frac{1}{\gamma}$ et on l'ajoute à l'équation (29), en obtenant :

$$\begin{aligned} & \left(- \frac{E_A^h}{kT} + \ln \frac{mN}{N_A^h} + n \ln \frac{1}{\gamma}\right) \mathrm{d}N_A^h + \left(- \frac{E_V^h}{kT} + \ln \frac{nN}{N_V^h} - m \ln \frac{1}{\gamma}\right) \mathrm{d}N_V^h + \\ & + \left(- \frac{E_A^c}{kT} + \ln \frac{p\alpha N}{N_A^c} - n \ln \frac{1}{\gamma}\right) \mathrm{d}N_A^c + \\ & + \left(- \frac{E_V^c}{kT} + \ln \frac{p\alpha N}{N_V^c} + m \ln \frac{1}{\gamma}\right) \mathrm{d}N_V^c = 0. \end{aligned} \tag{30}$$

Pour que cette égalité subsiste, il est nécessaire que chaque parenthèse soit annulée. Il en résulte alors les formules suivantes pour les concentrations d'équilibre des vacances et des molécules quasi interstitielles :

$$\frac{N_A^h}{N} = \frac{m}{\gamma^n}\, \mathrm{e}^{-\frac{E_A^h}{kT}}; \quad \frac{N_V^h}{N} = n\gamma^m\, \mathrm{e}^{-\frac{E_V^h}{kT}};$$

$$\frac{N_A^c}{N} = \gamma^n p\alpha\, \mathrm{e}^{-\frac{E_A^c}{kT}}; \quad \frac{N_V^c}{N} = \frac{p\alpha}{\gamma^m}\, \mathrm{e}^{-\frac{E_V^c}{kT}}. \tag{31}$$

En remplaçant ces valeurs dans (21), il résulte l'équation suivante :

$$\frac{1}{\gamma^n}\, m\, \mathrm{e}^{-\frac{E_A^h}{kT}} + \frac{m}{\gamma^m}\,\frac{1}{n}\, p\alpha\, \mathrm{e}^{-\frac{E_V^c}{kT}} = m\gamma^m\, \mathrm{e}^{-\frac{E_V^h}{kT}} + p\alpha\gamma^n\, \mathrm{e}^{-\frac{E_A^c}{kT}}; \tag{32}$$

ou

$$\frac{A}{\gamma^n} + \frac{B}{\gamma^m} = C\gamma^m + D\gamma^n, \tag{32'}$$

où

$$A = m\, \mathrm{e}^{-\frac{E_A^h}{kT}}; \; B = \frac{m}{n}\, p\alpha\, \mathrm{e}^{-\frac{E_V^c}{kT}}; \; C = m\, \mathrm{e}^{-\frac{E_V^h}{kT}}; \; D = p\alpha\, \mathrm{e}^{-\frac{E_A^c}{kT}}. \tag{33}$$

L'équation (32) permet en principe la détermination de la constante γ. Comme cette équation ne peut être résolue exactement dans le cas général pour m et n quelconques, il faut tenter une particularisation pour le cas qui intéresse, celui du déplacement dans des positions quasi interstitielles des molécules de la composante volatile. Dans de pareilles conditions, $E_A^h \to \infty$, $E_A^c \to \infty$, $A \to 0$, $D \to 0$ et l'équation (32′) devient :

$$\frac{B}{\gamma^m} = C\gamma^m, \tag{32''}$$

d'où

$$\gamma = \left(\frac{B}{C}\right)^{\frac{1}{2m}}. \tag{34}$$

En remplaçant dans (34) B et C par leurs expressions de (33) et en introduisant la valeur de la constante γ ainsi calculée dans (31), on obtient :

$$N_V^h = N\,(p\alpha n)^{1/2}\, \mathrm{e}^{-\frac{E_V^c + E_V^h}{2kT}} \tag{35}$$

$$N_V^c = N\,(p\alpha n)^{1/2}\, \mathrm{e}^{-\frac{E_V^c + E_V^h}{2kT}}. \tag{36}$$

L'équation (36) permet le calcul de la valeur recherchée de la concentration d'équilibre des molécules quasi interstitielles de la composante volatile. Celle-ci peut être écrite sous une forme simplifée si l'on note le nombre total de positions quasi interstitielles par N_c. Celui-ci est évidemment égal à $p\alpha N$. En notant de même la somme $E_V^c + E_V^h$ par E^c, la formule (36) devient :

$$N_V^c = \sqrt{nNNc}\, e^{-\frac{E^c}{2kT}} . \tag{37}$$

En introduisant la valeur ainsi obtenue pour le nombre de molécules de la composante volatile, déplacées dans des positions quasi interstitielles dans la formule (11) on obtient :

$$D = \nu l^2 \sqrt{\frac{N_c}{N_V}}\, e^{-\frac{\frac{E^c}{2}+U}{kT}} . \tag{38}$$

En tenant compte de l'équation (18), en notant l'expression $\dfrac{E^c}{2} + U$ par ε_0 et en sachant que $N_c = p\alpha N$, il résulte :

$$D = \nu l^2 \sqrt{\frac{p\alpha}{n}}\, e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} . \tag{39}$$

Dans l'hypothèse simplificatrice qu'à chaque position nodale du réseau correspond une seule position quasi interstitielle ($\alpha = 1$), la valeur de l'expression $\sqrt{\dfrac{p\alpha}{n}}$ est approximativement égale à l'unité.

Ces considérations concernant la diffusion de la composante volatile représentent l'application et la généralisation de la théorie des imperfections de réseau dans des cristaux ioniques, développées par I. Frenkel, [31] W. Schottky, C. Wagner, [32] N. F. Mott, R. W. Gurney. [23]

En introduisant dans l'équation de la vitesse de décomposition (11) la valeur ainsi calculée pour le coefficient de diffusion, il résulte :

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\beta} l^2 \nu \frac{9a}{r^2}\, e^{-\frac{E^0}{RT}} , \tag{40}$$

où $E^0 = N\varepsilon_0$.

En tenant compte du fait que β, l, ν, a et r sont constantes et en intégrant l'équation (40) dans des conditions isothermiques, on obtient :

$$m = \frac{1}{\beta} l^2 \nu \frac{9a}{r^2}\, e^{-\frac{E^0}{RT}}\, t, \tag{41}$$

---

[31] I. I. Frenkel, *Z. Physik.*, **35**, 652 (1926).

[32] W. Schottky et C. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, **B 11**, 163 (1930).

qui représente justement l'équation (3), la constante k_0 ayant maintenant la signification :

$$k_0 = \frac{1}{\beta} l^2 \nu \frac{9a}{r^2} e^{-\frac{E^0}{RT}} \cdot \tag{42}$$

Ainsi donc, le coefficient préexponentiel peut être calculé suivant la formule :

$$A_0 = \frac{1}{\beta} l^2 \nu \frac{9a}{r^2} \cdot \tag{43}$$

On admet ensuite que la distance l entre deux positions quasi interstitielles est égale à la constante du réseau. [33] Vu que dans le présent ouvrage on ne poursuit pas l'influence de l'anisotropie des cristaux sur la vitesse de décomposition, pour les cristaux à symétrie différente de celle cubique, on peut utiliser une seule valeur moyenne de la constante de réseau égale à 10 A°, les valeurs des constantes de réseau des substances étudiées se groupant autour de celle-ci. [34] On présente dans le tableau 1, pour comparer, les valeurs des coefficients préexponentiels calculés suivant l'équation (43) et celles déterminées expérimentalement pour six réactions dont le découlement dans le temps suit la loi linéaire. Pour la fréquence ν on a utilisé la valeur $6 \cdot 10^{12}$ s^{-1}.

Pour la décomposition de l'hexamine de la chlorure de nickel et la perte de l'eau du sulfate tétramino-aquo-cuprique, la concordance entre les valeurs des coefficients préexponentiels, calculées et déterminées expérimentalement, est satisfaisante en tenant compte des erreurs expérimentales et des approximations de calcul. On peut observer de grandes différences dans le cas de la déshydratation du chlorure de manganèse tétrahydraté, du chlorure de cobalt hexahydraté et du chlorure de nickel hexahydraté. Ces différences sont dues au fait que les dimensions des granules cristallins du chlorure de manganése tétrahydraté, du chlorure de cobalt hexahydraté, sont apparentes. En effet, les poudres de ces substances présentent une tendance accentuée d'agglomération, de sorte que les granules séparés au crible sont en réalité des conglomérats de granules plus petits, ayant entre eux des surfaces de séparation. Si on connaissait leurs dimensions réelles et si l'on introduisait dans l'équation (43) les valeurs des coefficients préexponentiels calculés, on pourrait approcher beaucoup les valeurs expérimentales. A l'appui de cette idée plaide la valeur du coefficient préexponentiel obtenue pour la deuxième étape de la décomposition du sulfate tétramino-aquo-cuprique, plus grande de presque deux ordres de grandeur que la valeur respective pour la première étape. [4] À la première étape de la décomposition le degré de dispersion des granules cristallins augmente, de sorte que, suivant les exigences de l'équation (43), le coefficient préexponentiel doit augmenter aussi. Suivant la même relation, il faudrait qu'au cas de l'étude cinétique de décomposition de certaines substances, dont les poudres ne présentent pas une tendance d'agglomération et ayant des dimensions réelles égales aux dimensions apparentes des substances étudiées, on obtienne une meilleure concordance. Le sulfate de cuivre pentahydraté est une pareille substance. En reprenant les expériences de S. Skramowsky, R. Forster et G. F. Hüttig [35] sur sa vitesse de déshydratation, on a obtenu, pour le coefficient préexponentiel de la constante de la vitesse linéaire de décomposition, la valeur $6{,}48 \cdot 10^2$. La valeur calculée à l'aide de la formule (43) est, ainsi qu'il ressort du tableau 1, en accord satisfaisant avec celle déterminée par voie expérimentale.

---

[33] C. A. Wert et C. Zener, *Phys. Rev.*, **76**, 1169 (1949).

[34] Landolt-Börnstein, *Tabellen*, 4. 82, Springer Verlag, 1955.

Tableau 1

La réaction	$\bar{r}$ *) (cm)	β	A_0 (expérimental) $g.s^{-1}$	A_0 (calculé) $g.s^{-1}$
$[Ni(NH_3)_6]Cl_2(s) \longrightarrow [Ni(NH_3)_2]Cl_2(s) + 4NH_3(g)$	0,0034	0,29	$2{,}81 \cdot 10^3$	$2{,}25 \cdot 10^4$
$[Cu(NH_3)_4]SO_4H_2O(s) \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4(s) + H_2O(g)$	0,0034	0,11	$3{,}82 \cdot 10^4$	$2{,}25 \cdot 10^4$
$MnCl_2 \cdot 4H_2O(s) \longrightarrow MnCl_2 \cdot 2H_2O(s) + 2H_2O\ (g)$	0,0190	0,18	$3{,}90 \cdot 10^7$	$1{,}50 \cdot 10^3$
$CoCl_2 \cdot 6H_2O\ (s) \longrightarrow CoCl_2 \cdot 4H_2O\ (s) + 2H_2O\ (g)$	0,0190	0,15	$3{,}50 \cdot 10^6$	$1{,}50 \cdot 10^3$
$NiCl_2 \cdot 6H_2O\ (s) \longrightarrow NiCl_2 \cdot 4H_2O\ (s) + 2H_2O\ (g)$	0,0190	0,15	$1{,}52 \cdot 10^6$	$1{,}50 \cdot 10^3$
$CuSO_4 \cdot 5H_2O\ (s) \longrightarrow CuSO_4 \cdot 3H_2O\ (s) + 2H_2O\ (g)$	0,0190	0,14	$6{,}48 \cdot 10^2$	$1{,}50 \cdot 10^3$

*) Par r on a noté le rayon moyen des granules cristallins.

CONCLUSIONS

Dans le but d'approfondir le mécanisme des réactions endothermiques de décomposition en systèmes solide-gaz, on a établi la signification cinético-moléculaire des coefficients préexponentiels des constantes de vitesse correspondant à l'ordre de réaction zéro, à la lumière de la théorie des imperfections de réseau et de leur migration. On calcule de la sorte des coefficients préexponentiels dont les valeurs concordent de manière satisfaisante avec celles déterminées par voie expérimentale.

---

[35] S. Skramowsky, R. Förster et G. F. Hüttig, *Z. Phys. Chem.*, **B 25**, 1 (1934).

Revue Roumaine de Chimie, 10, 323–328 (1965)

LA SOLUBILITÉ DU SULFATE DE CALCIUM ($CaSO_4 . 2H_2O$) DANS DES SOLUTIONS D'ACIDE AZOTIQUE, AZOTATE DE CALCIUM ET ACIDE PHOSPHORIQUE

PAR

CANDIN LITEANU, DAN MACAROVICI et DOINA SÎRBU

Institut de Chimie de l'Académie de la République Populaire Roumaine,
Filiale Cluj, Str. Donath, 59–65

Reçu le 29 octobre 1964

On a étudié la solubilité du $CaSO_4 . 2H_2O$ dans HNO_3 (0,5 – 7 M) et dans des mélanges de HNO_3 (2 – 5 M) avec du $Ca(NO_3)_2$ (0,1 – 0,5 M) et de HNO_3 (2 – 5 M) avec du H_3PO_4 (0,5 – 2 M). Les résultats sont donnés sous forme graphique. La solubilité du $CaSO_4 . 2H_2O$ dans HNO_3 augmente proportionnellement avec la température. Avec l'accroissement de la concentration de l'acide, la solubilité présente un maximum (∼ 4 M HNO_3) suivi d'une diminution lente. Dans les cas des mélanges d'acide azotique avec l'azotate de calcium et l'acide phosphorique, la solubilité décroît proportionnellement avec la concentration des substances ajoutées.

Pour obtenir des engrais phosphoriques d'une grande solubilité dans l'eau, il est nécessaire que le minerai soit attaqué à voie humide par des acides et que le calcium résulté du mélange soit éloigné sous une forme quelconque.

Si on travaille avec un mélange nitrosulphurique, le calcium est séparé sous forme de précipité de sulfate de calcium, qu'on filtre.

Parce que le milieu dans lequel ont lieu la précipitation et la séparation du sulfate de calcium, est fortement acide, une partie du précipité, déjà formé, passe dans la solution.

On a examiné, dans des travaux antérieurs, la solubilité du sulfate de calcium dans divers milieux : l'eau, les solutions des divers acides (chlorhydrique, sulfurique, phosphorique, fluorosilicique) et les sels (NaCl, NH_4Cl, $CaCl_2$, KNO_3, $NaNO_3$, NH_4NO_3, $Mg(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, K_2SO_4, Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$, etc.).

Les données de la littérature montrent que, en comparaison avec les valeurs obtenues dans l'eau, la solubilité du sulfate de calcium dans des solutions acides est, en général, plus grande.

En exceptant l'acide sulfurique, qui a un ion commun, la solubilité augmente avec la concentration de l'acide, passe par un maximum et, ensuite, diminue lentement.

Dans les solutions des sels, la solubilité est plus grande que dans l'eau si le sel n'a pas d'ion commun avec le sulfate de calcium. Dans certains cas, on a remarqué aussi un accroissement de la solubilité en fonction de la concentration du sel, avec passage par un maximum suivi d'une diminution.

Si le sel a un ion commun avec le sulfate de calcium, la solubilité sera moindre que dans l'eau et diminuera continuellement, en tendant vers zéro, avec l'augmentation de la concentration du sel.

La solubilité du sulfate de calcium dans l'acide azotique a été étudiée seulement à 20°C, dans un domaine très petit de concentration (0,1—2 M), par Ostwald W. et Bantisch W.[1] A. Scholander [2] montre que la vitesse de dissolution du sulfate de calcium dans l'acide azotique a un maximum à une concentration en HNO_3 d'environ 23 %.

La solubilité du sulfate de calcium dans l'acide phosphorique a été déterminée par plusieurs auteurs ; W. C. Taber [3] et W. Stollwerk [4] trouvent pour la température de 25°C un maximum à la concentration de 2,63 M H_3PO_4 (0,896 g $CaSO_4$/100 ml). J. D'Ans et P. Höffer [5] et A. A. Taperova [6] trouvent aussi à 25 et 80°C un maximum de solubilité à des concentrations moyennes de l'acide.

Dans les solutions d'azotate de calcium, la solubilité du sulfate de calcium, à 25°C, est moindre que dans l'eau en tendant vers zéro avec l'augmentation de la concentration en sel. [7]

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans le présent travail nous avons étudié la solubilité du sulfate de calcium ($CaSO_4.2H_2O$) dans des solutions contenant de l'acide azotique ou des mélanges d'acide azotique avec de l'azotate de calcium ou de l'acide phosphorique.

Ces mélanges résultent aussi du traitement du minerai phosphatique par de l'acide azotique et sulfurique.

Les solutions d'acide azotique utilisées ont été de 0,5 à 7 M HNO_3. Les températures de travail ont été 20, 40 et 60°C.

Le sulfate de calcium «pour analyse» a été maintenu pendant trois semaines dans de l'eau acidulée avec de l'acide azotique, puis filtré, lavé et séché à l'air.

Les solutions, de concentration variant entre les limites mentionnées, ont été ajoutées au sulfate de calcium solide en quantité suffisante pour obtenir une solution saturée et une partie insoluble.

La saturation des solutions, l'établissement de l'équilibre de dissolution, a été poursuivie dans un bain-thermostat ouvert.

---

[1] W. Ostwald et W. Bantisch, *J. prakt. Chem.* N. F. **29**, 52 (1884).

[2] A. Scholander, *Svensk. Papperstidn*, **55**, 90 (1952) ; *Chem. Zentr.*, **1952**, 4548.

[3] W. C. Taber, *J. Phys. Chem.*, **10**, 626 (1908) ; *Chem. Zentr.*, **1907**, I, 324.

[4] W. Stollwerk, *Angew. Chem.*, **40**, 617 (1927).

[5] J. D'Ans et P. Höfer, *Angew. Chem.*, **50**, 101 (1937) ; *Chem. Zentr.*, **1937**, I, 3123.

[6] A. A. Taperowa, *Zhur. prikl. Khim.*, **13**, 643 (1940) ; *Chem. Zentr.*, **1941**, I, 2090.

[7] F. K. Cameron et A. Brown, *J. Phys. Chem.*, **9**, 210 (1905) ; *Chem. Zentr.*, **1905**, I, 1362.

Les échantillons, placés dans des flacons Erlenmeyer, ont été agités avec un système mécanique, agitateur linéaire, 40—50 tours/minute.

La température dans le bain-thermostat a été maintenue à la valeur voulue, avec une précision de ±0,5°C à l'aide d'un thermostat universel de type U8 Höppler.

Dans quelques essais préliminaires, nous avons précisé que le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre est d'environ 3 heures.

Pour la prise des échantillons nécessaires à l'analyse, nous avons utilisé une pipette graduée avec doubles parois, entre lesquelles circule l'eau du thermostat. A la pipette ont été fixés un robinet à trois voies et une seringue médicale avec lesquels on effectue l'aspiration de la solution et le réglage de l'écoulement. La séparation du sulfate de calcium en suspension a été faite en filtrant la solution pendant l'aspiration dans la pipette par un tampon-filtre fixé à la pipette, spécialement conçue pour cette opération.

Dans la solution ainsi séparée, on a dosé l'ion de calcium par la méthode complexométrique connue. Il est à mentionner, qu'à des concentrations élevées d'acide azotique (au dessus de 4 M HNO_3). l'indicateur, Eriochrome noir T, est détruit partiellement avant le virage ; par conséquent, il est nécessaire d'ajouter une nouvelle quantité d'indicateur vers la fin du titrage.

Dans les cas où l'ion phosphate est aussi présent, la séparation du calcium a été faite en le précipitant avec de l'oxalate d'ammonium et en le dosant par la voie classique de la permanganométrie.

Nous avons calculé la quantité de sulfate de calcium dissoute dans 100 ml de solution et nous avons tracé les courbes résultantes.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

a) *La solubilité en acide azotique.* La figure 1 démontre que la solubilité du sulfate de calcium dans l'acide azotique augmente assez rapidement avec la concentration de l'acide jusqu'à la concentration de 4 M HNO_3 et après elle diminue lentement.

On remarque que la solubilité s'accroît aussi avec la température, mais les courbes ont la même allure.

Il y a une identité parfaite entre les données obtenues par nous et celles obtenues par Ostwald et Bantisch.[1]

Le maximum de solubilité situé à approximativement 4 M HNO_3 (25 % HNO_3) concorde avec l'observation faite par Scholander[2] que la plus grande vitesse de solubilité du sulfate de calcium a lieu à la concentration de 23 % HNO_3.

b) *La solubilité en acide azotique et azotate de calcium.* Nous avons considéré seulement les solutions avec une concentration en acide azotique correspondantes à la zone du maximum de solubilité, c'est-à-dire entre 2 et 5 M HNO_3.

Le domaine de concentration de l'azotate de calcium a été choisi, selon les indications de la littérature, de manière que les variations de solubilité en fonction de la concentration soient plus évidentes (0,1, 0,2 et 0,5 M $Ca(NO_3)_2$). Les températures de travail ont été 20 et 40°C.

Les courbes de solubilité (fig. 2) ont le même aspect que dans le cas précédent, mais la solubilité n'est pas aussi importante.

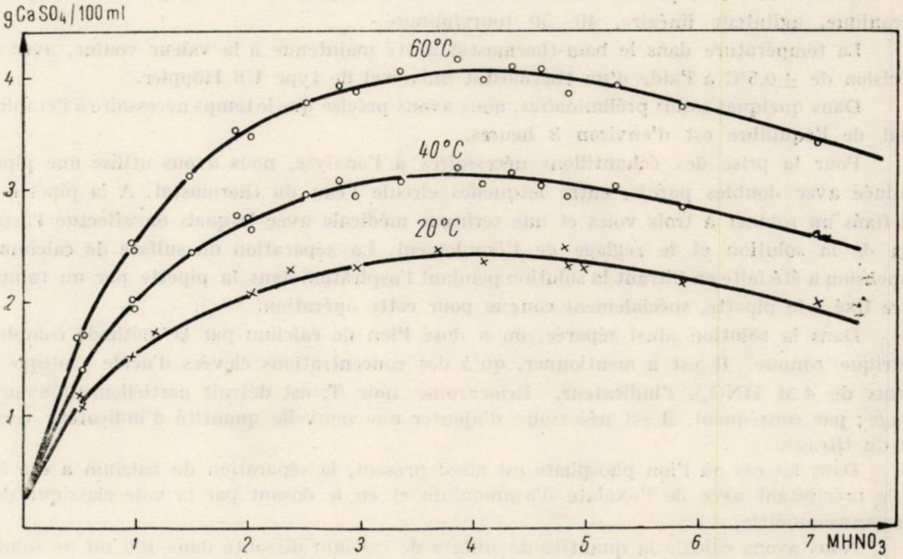


Fig. 1. — La solubilité du sulfate de calcium (g/100 ml) en acide azotique à différentes concentrations et températures.

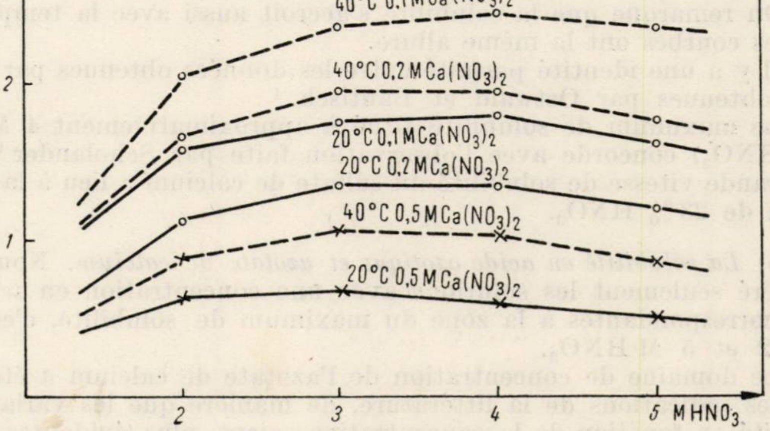


Fig. 2. — La solubilité du sulfate de calcium (g/100 ml) dans des solutions d'acide azotique et azotate de calcium à différentes concentrations et températures.

La quantité de sulfate de calcium dissoute à 20°C dans une solution 4 M acide azotique et 0,1 M azotate de calcium est de 28 % inférieure à celle dissoute dans une solution 4 M acide azotique pur.

Le même phénomène a lieu dans les solutions 0,2 M et celles de 0,5 M azotate de calcium où la diminution est de 48 % et respectivement 68 %.

La solubilité du sulfate de calcium diminue avec l'augmentation de la quantité de l'azotate de calcium dans les solutions.

La présence de l'ion commun, le calcium, explique ce comportement.

c) *La solubilité dans l'acide azotique et phosphorique.* Aux solutions de concentrations variant de 2 à 5 M en HNO_3 on a ajouté l'acide phosphorique en concentrations de 0,5, 1 et 2 M. Les températures de travail ont été 20 et 40°C.

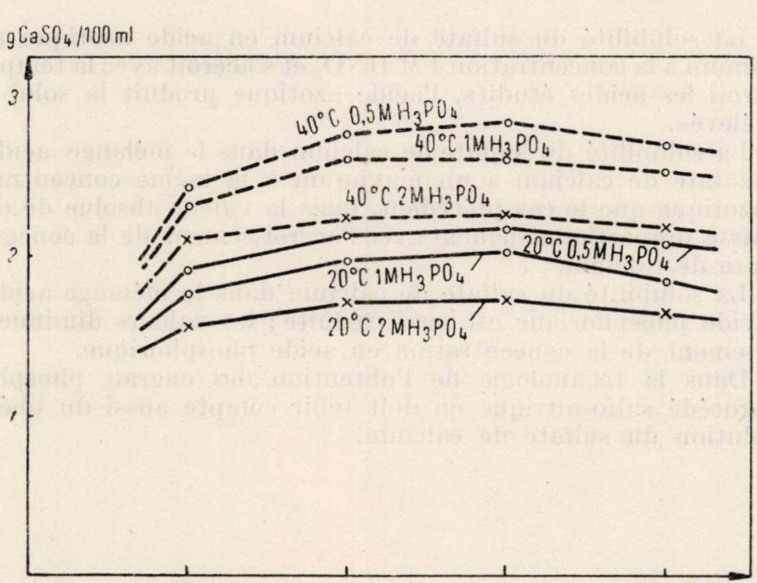


Fig. 3. — La solubilité du sulfate de calcium (g/100 ml) dans des solutions d'acide azotique et acide phosphorique à différentes concentrations et températures.

En comparaison avec la solubilité du sulfate de calcium en acide azotique pur, dans ce cas, elle a été moindre (fig. 3).

La solubilité diminue avec l'accroissement de la concentration en acide phosphorique.

Quoiqu'il y ait un mélange d'acides qui n'ont pas d'ions communs avec le sulfate de calcium, leurs effets ne sont pas additifs, au contraire la solubilité diminue.

Pour l'explication de ce phénomène il est nécessaire d'effectuer d'autres études.

En analysant les résultats obtenus par nous et ceux cités par la littérature, on peut conclure que dans la technologie des minerais phosphatiques avec de mélange sulfonitrique on doit tenir compte de la solubilité du sulfate de calcium.

Le calcium resté dans la solution, par ce procédé aura un effet négatif sur les qualités du produit final en provoquant une rétrogradation — respectivement une insolubilisation sensible — du phosphate.

CONCLUSIONS

1. La solubilité du sulfate de calcium en acide azotique présente un maximum à la concentration 4 M HNO_3 et s'accroît avec la température.

Parmi les acides étudiés, l'acide azotique produit la solubilisation la plus élevée.

2. La solubilité du sulfate de calcium dans le mélange acide azotique — azotate de calcium a un maximum à la même concentration de l'acide azotique que le cas précédent, mais la valeur absolue de ce maximum baisse proportionnellement avec l'accroissement de la concentration en azotate de calcium.

3. La solubilité du sulfate de calcium dans le mélange acide azotique — acide phosphorique est aussi réduite ; les valeurs diminuent avec l'accroissement de la concentration en acide phosphorique.

4. Dans la technologie de l'obtention des engrais phosphatiques par le procédé sulfo-nitrique on doit tenir compte aussi du phénomène de dissolution du sulfate de calcium.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 329–337 (1965)

ZUM MECHANISMUS DER BINDEMITTELERHÄRTUNG

I. TEOREANU

Technische Hochschule, Bukarest, str. Polizu, 1

Eingegangen am 21. Oktober 1964

Es werden die möglichen Schemas des Erhärtungsmechanismus geprüft. In der Arbeit werden Gleichungen über die Kinetik des Prozesses geschrieben; für einige Fälle löst man diese Gleichungen. Man versucht derart eine quantitative Behandlung des Erhärtungsprozesses der Bindemittel.

1. Die Bindemittelerhärtung stellt ein komplexes Geschehen dar, das eigentlich schon während des Durchmischens der Bindemittel mit Wasser einsetzt und dem eine wesentliche Bedeutung zukommt, sowohl hinsichtlich der Festlegung von Bedingungen zur Verarbeitung der Mörtel und Betone als auch der Eigenschaften der letzten nach erfolgter Erhärtung.

Der Mechanismus des Erhärtungsprozesses anorganischer Bindemittel stellte den Gegenstand von Untersuchungen seitens zahlreicher Forscher dar. [1–17] In diesem Sinne wurden verschiedene Theorien aus-

---

[1] H. Le Chatelier, „Les mortiers hydrauliques", Paris, 1904 (Zit. in W. Eitel „Fisicheskaja khimia silikatov", Inostrannoi Literatury, Moskau, 1962).

[2] W. Michaelis, „The hardening process of the calcareous hydraulic binding materials", Dresden, 1909 (Zit. in W. Eitel „Fisicheskaja khimia silikatov", Inostrannoi Literatury, Moskau, 1962).

[3] A. A. Baicov, „Polnoe sobranie sochinenii", Akad. Nauk S.S.S.R., Moskau, 1948.

[4] E. E. Segalova und P. A. Rebinder, *Stroit. Mat.*, **6**, 21 (1960).

[5] V. B. Ratinov, A. P. Lavut, S. M. Pimenova und I. A. Smirnova, „Novoe v khimii i tekhnologii tsementa", Vsesoiuznoe khimicheskoe obshchestvo imeni „D. I. Mendeleeva" tsentralnoe pravlenie, Moskau, 1962, S. 286.

[6] I. P. Virodov, *Zhur. priklad. Khim.*, **35**, 2341 (1962).

[7] F. Keil, *Zement-Kalk-Gips*, **14**, 177 (1961).

[8] P. P. Chebota, *Zhur. priklad. Khim.*, **34**, 685 (1961).

[9] H. Kühl, *Zement-Kalk-Gips*, **11**, 525 (1958).

[10] A. S. Panteleev, *Khim. Nauka i Prom.*, **3**, 22 (1958).

[11] D. S. Okorokov, „Trudy soveshcheania po khimii tsementa", Moskau, 1956, S. 172.

[12] P. A. Rebinder, „Trudy soveshcheania po khimii tsementa", Moskau, 1956, S. 125.

[13] E. E. Segalova und S. E. Solovieva, „Trudy soveshcheania po khimii tsementa", Moskau, 1956, S. 138.

[14] I. G. Sivertsev, „Trudy soveshcheania po khimii tsementa", Moskau, 1956, S. 201.

[15] E. E. Segalova und P. A. Rebinder, „Novoe v khimii i tekhnologii tsementa", Vsesoiuznoe khimicheskoe obshchestvo imeni „D. I. Mendeleeva" tsentralnoe pravlenie, Moskau, 1962, S. 202.

[16] E. E. Segalova, S. I. Kantorovich und P. A. Rebinder, *Kolloid. Zhur.*, **22**, 74 (1960).

[17] E. A. Amelina, E. E. Segalova und P. A. Rebinder, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **131**, 1123 (1960).

gearbeitet. [1–4] Gegenwärtig besteht die Tendenz einer Anerkennung der Allgemeingrundsätze der von Le Chatelier [1] erarbeiteten Kristallisationstheorie, wobei gleichzeitig auch die Möglichkeit einer Gelbildung als annehmbar erachtet wird, dies jedoch als Folge des aus einer übersättigten Lösung sich vollziehenden Ausfällungsprozesses, von submikroskopischen Kristallen hydratisierter Gebilde. Rebinder [4] bringt folgendes Bild des Geschehens : der chemische Bestandteil (Bindemittel) geht unter Hydratisierung im Wasser in Lösung ; hinsichtlich des Bindemittels kann die Lösung sich als gesättigt und im Verhältnis zum gebildeten Hydrat, als übersättigt erweisen. Demzufolge unterliegt letzteres einer Umkristallisierung, indem sich fein verteilte Kristalle bilden, die im Laufe der Zeit größer werden und ein an Festigkeit zunehmendes kristallines Gerüst ausbilden. Zugleich mit der vorsichgehenden Kristallisation der hydratisierten Gebilde gehen weitere Bindemittelanteile in Lösung, wobei der Prozeß sich solange vollzieht, bis eine vollständige Umgestaltung des Bindemittels stattfindet. [*] Wird der Prozeß auf solche Weise in Betracht gezogen, so kann festgestellt werden, daß er sich auf den Ablauf gewisser elementarer Erscheinungen beschränkt. Läuft jedoch eine dieser elementaren Erscheinungen im Vergleich zu den anderen mit geringerer Geschwindigkeit ab, so wird dieselbe zu einem die Geschwindigkeit des gesamten Geschehens bestimmenden Faktor. In vorliegender Arbeit sollen gerade diese Fälle erläutert werden, indem sowohl die Problematik des Prozeßmechanismus als auch dessen Kinetik erörtert werden. Auf Grund obiger Angaben wird die Tatsache augenscheinlich, daß die Erhärtung nicht allein auf eine Ausbildung der widerstandsfähigen Struktur des hydratisierten Bindemittels beschränkt werden kann, da sich dieser Vorgang in enger gegenseitiger Beziehung zu der Auflösung in Wasser und der Hydratation des Bindemittels befindet.

2. Falls sich unter sämtlichen Vorgängen, welche die Erhärtung eines Bindemittels bewirken, dessen Auflösung in Wasser mit der kleinstmöglichen Geschwindigkeit vollzieht, so stellt dieses Geschehen einen für die Geschwindigkeit des gesamten Prozesses bestimmenden Faktor dar. Auf diese Weise wird man den Ungleichheiten :

$$v_d \ll v_h$$

und

$$v_d \ll v_c$$

gerecht, worin :

v_d = Auflösungsgeschwindigkeit ;
v_h = Hydratationsgeschwindigkeit ;

---

[*] Rebinder gelangte zu dieser Darstellung des Vorganges auf Grund der Ergebnisse von Forschungen über die Härtung von Kalziumsulfat, von Kalziumaluminaten und von Kalk.

v_c = Geschwindigkeit der Kristallisation und der Ausbildung einer Widerstandsstruktur.**

Davon unabhängig, ob die Hydratationsgeschwindigkeit einen größeren oder kleineren Wert aufweist als die Größe v_c, wird das Schema der Konzentration des Bindemittels und seines Hydrats von dem in Abbildung 1 dargestellten Typus sein. Die in Lösung gebrachte Bindemittelmenge in der Zeiteinheit wird immer geringer sein als diejenige, die einer Hydratation unterzogen werden kann, und das gebildete Hydrat wird mit einer größeren Geschwindigkeit kristallisieren als diejenige mit der eine Zunahme der Konzentration des in der Lösung sich befindenden Hydrats vor sich gehen kann; infolgedessen muß dem Verhältnis

$$c < c_s$$
$$n = n_s$$

stets Rechnung getragen werden, worin n die in der Lösung vorhandene Konzentration des ausgebildeten Hydrats darstellt; sodann:

n_s = Sättigungskonzentration des Hydrats;
c = Konzentration des in der Lösung befindlichen Bindemittels;
c_s = Sättigungskonzentration des Bindemittels.

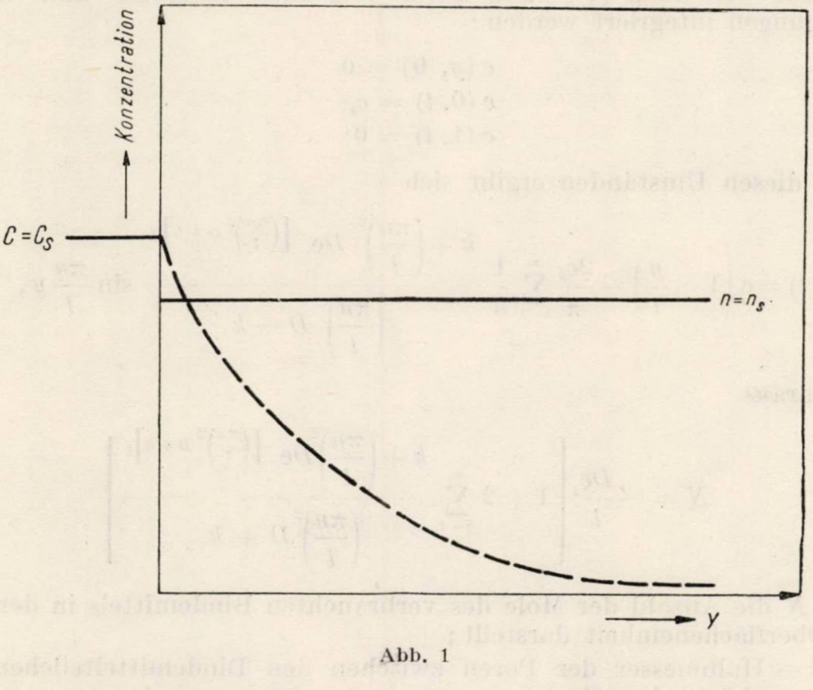


Abb. 1

** Dieser Vorgang ist an sich schon komplex genug: einfachheitshalber – ohne dadurch das Urteil zu beeinflussen – wird er in seiner Gesamtheit als eine Stufe des Erhärtungsgeschehens betrachtet.

In dem erwogenen Fall, wenn die Auflösung durch die Geschwindigkeit bestimmt wird, ist

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - kcm\,, \tag{1}$$

worin : t = Zeitspanne ;
D = Streuungskoeffizient ;
y = Abstand von der Teilchenoberfläche ;
k = Konstante der Hydratationsgeschwindigkeit ;
m = Konzentration der Lösung.

Da jedoch

$$c < c_s$$

und die Sättigungskonzentration der Bindemittel sehr gering ist, kann die Gleichung (1) erneut in folgender Form geschrieben werden :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - kc\,. \tag{1'}$$

Die Gleichung (1′) kann unter folgenden Anfangs- und Grenzbedingungen integriert werden :

$$\begin{aligned} c\,(y,\,0) &= 0 \\ c\,(0,\,t) &= c_s \\ c\,(1,\,t) &= 0 \end{aligned} \tag{2}$$

Unter diesen Umständen ergibt sich

$$c\,(y,\,t) = c_s\left(1 - \frac{y}{l}\right) - \frac{2c_s}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n}\,\frac{k + \left(\frac{\pi n}{l}\right)^2 D\mathrm{e}^{-\left[\left(\frac{\pi n}{l}\right)^2 D + k\right]t}}{\left(\frac{\pi n}{l}\right)^2 D + k}\,\sin\frac{\pi n}{l}\,y\,, \tag{3}$$

und daraus

$$N = -\frac{Dc_s}{l}\left[1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}\frac{k + \left(\frac{\pi n}{l}\right)^2 D\mathrm{e}^{-\left[\left(\frac{\pi n}{l}\right)^2 D + k\right]t}}{\left(\frac{\pi n}{l}\right)^2 D + k}\right] \tag{4}$$

worin N die Anzahl der Mole des verbrauchten Bindemittels in der Zeit und Oberflächeneinheit darstellt;

l – Halbmesser der Poren zwischen den Bindemittelteilchen aus dem zu erhärtenden System.

Gleichung (4) stellt eine genügend allgemeine Lösung des untersuchten Falles dar. Ohne zu große Fehler zuzulassen, kann man jedoch bei der Lösung des Problems von dem Ausdruck der Auflösungsgeschwindigkeit ausgehen, für denjenigen Moment betrachtet, in welchem ein stationäres Verhältnis quasi erzielt wird; in diesem Falle wird die für die Geschwindigkeit des Vorganges erhaltene Gleichung stark vereinfacht. Eine solche Annahme findet Rechtfertigung, besonders für diejenigen Bindemittel deren Erhärtungsgeschwindigkeit verhältnismäßig gering ist, bei welchen der Einfluß des Beginns und Ausklingens des Prozesses unwesentlich ist, und der größte Teil desselben mit quasi-konstanter Geschwindigkeit stattfindet. Es kann somit:

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}y} = kcm \tag{5}$$

geschrieben werden. Da

$$N = D\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}y}, \tag{6}$$

ergibt sich

$$D\frac{\mathrm{d}^2c}{\mathrm{d}y^2} = kcm \tag{5'}$$

Von der vorherigen Bemerkung ausgehend, dergemäß $c \ll m$, wird die Gleichung (5′)

$$D\frac{\mathrm{d}^2c}{\mathrm{d}y^2} \simeq kc, \tag{7}$$

welche sodann durch Integrierung

$$c = c_s \mathrm{e}^{-\sqrt{\frac{k}{D}}\,y} \tag{8}$$

ergibt.

Aus Gleichung (8) ergibt sich für die Auflösungsgeschwindigkeit

$$N = -c_s k^{1/2} D^{1/2} \tag{9}$$

Auf dieser Grundlage kann die Variation der Dimensionen der Bindemittelteilchen mit der Zeit bestimmt werden, indem man von der Gleichung:

$$\frac{4\pi R^3}{3} = \frac{4\pi R_i^3}{3} - \frac{4\pi R_m^2 k^{1/2} D^{1/2} c_s M t}{\gamma_s} \tag{10}$$

ausgeht, worin:

R_i = anfänglicher Halbmesser der Bindemittelteilchen;
R = Halbmesser der Bindemittelteilchen zu einem gegebenen Zeitpunkt;

R_m = durchschnittlicher Halbmesser der Teilchen während der Zeitspanne t;
M = Molekulargewicht des Bindemittels;
γ_s = spezifisches Gewicht des Bindemittels.

Nach einigen Umwandlungen, ergibt die Beziehung (10):

$$\left(\log\frac{R_i}{R}\right)^2 \frac{R_i^3-R^3}{(R_i-R)^2} = \varphi t \tag{11}$$

worin:

$$\varphi = 0{,}565\, D^{1/2}k^{1/2}c_s \frac{M}{\gamma_s}$$

Durch eine graphische Darstellung des Verhältnisses (11), wird die in Abbildung 2 wiedergegebene Kurvenfamilie erhalten.

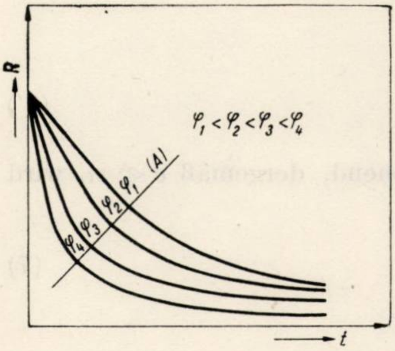


Abb. 2

Für das untersuchte Gebiet ergibt sich somit, daß, unter bestimmten Bedingungen, die Sättigungskonzentration und der Streuungskoeffizient des Bindemittels, die Konstante der Hydratationsgeschwindigkeit sowie – in weitem Maße – die Mahlfeinheit die Geschwindigkeit des Voirgangs bedingen. Bei größerer Mahlfeinhet-ist der Einfluß der anderen Parameter weniger bedeutend. Eine Prüfung der in Abbildung 2 dargestellten Kurven ergibt die Möglichkeit, denjenigen Zeitpunkt festzustellen, nach welchem die Geschwindigkeit der Abwicklung des Prozesses praktisch übersehen werden kann; es ist möglich, daß von diesem Augenblick auch die Zunahme der mechanischen Festigkeit des erhärteten Zementsteins weniger bedeutend ist. Der Schnittpunkt der Geraden (A) mit den in Abbildung 2 dargestellten Kurven bestimmt die beiden Perioden des Erhärtungsprozesses für den geprüften Fall.

3. Wenn unter den elementaren Erscheinungen, die im Laufe des Erhärtungsprozesses vor sich gehen, die Bindemittelhydratation mit der geringsten Geschwindigkeit abläuft, so wird die Hydratationsreaktion ausschlaggebend sein. Dann ist

$$v_h \ll v_d$$
$$v_h \ll v_c$$

Da die Auflösungsgeschwindigkeit viel größer ist als diejenige Geschwindigkeit mit welcher die Bindemittelhydratation vor sich geht, wird die Lösung während der ganzen Dauer des Vorgangs an Bindemittel gesättigt sein. Gleichzeitig, da – unter den Bedingungen einer gesättigten Lösung – das gesamte hydratisierte Bindemittel in Kristallform mit einer größeren Geschwindigkeit als diejenige der Ausbildung neuer Hydrate abgesondert werden kann, ergibt sich die Tatsache, daß, im Verhältnis zu den Hydratationsverbindungen die die Bindemittelteilchen umgebende Lösung nicht übermäßig gesättigt werden kann. Demzufolge ist

$$c = c_s$$
$$n = n_s$$

Für den untersuchten Fall ist das Konzentrationsschema in Abbildung 3 wiedergegeben.

Falls die erwähnten Bedingungen erfüllt sind und die Hydratation für die Vorgangsgeschwindigkeit bestimmend wirkt, so ergibt sich:

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t} = kc_s m, \qquad (12)$$

worin G den Grad der Bindemittelumgestaltung darstellt.

Da die Konzentration des Systems in Wasser konstant bleibt wird Gleichung (12):

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t} = k^* \qquad (13)$$

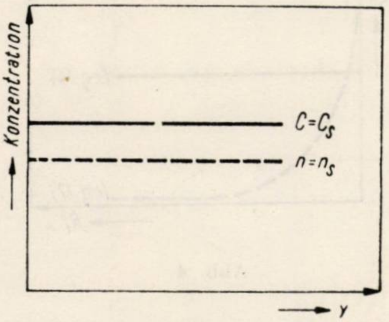


Abb. 3

Durch Integration der Beziehung (13) ergibt sich:

$$G = k^* t. \qquad (14)$$

Der Grad der Bindemittelumgestaltung wird definiert durch:

$$G = \frac{V_i - V}{V_i} \qquad (15)$$

oder:

$$G = \frac{R_i - R^3}{R_i^3}. \qquad (16)$$

Demnach kann Gleichung (10) in folgender Form wiedergegeben werden

$$G = 0{,}565\,\frac{(R_i - R)^2}{R_i^3\left(\log\frac{R_i}{R}\right)^2}\cdot\frac{c_s k^{1/2} D^{1/2} M}{\gamma_s}\,t; \qquad (17)$$

Bezeichnet man

$$\varphi = 0{,}565\,\frac{c_s k^{1/2} D^{1/2} M}{\gamma_s}$$

so ergibt sich:

$$G = \varphi \frac{(R_i - R)^2}{R_i^3 \left(\log \frac{R_i}{R}\right)^2} t \qquad (17')$$

Werden (14) und (17′) verglichen, so kann festgestellt werden, daß, wenn die Auflösung durch die Geschwindigkeit bestimmt wird, der Grad der Bindemittelumgestaltung wesentlich durch die Mahlfeinheit beeinflußt wird. Wenn aber die Hydratation für die Geschwindigkeit des Prozesses bestimmend wirkt, so wird der Grad der Umgestaltung von den anfänglichen Ausmaßen der Bindemittelteilchen unabhängig.

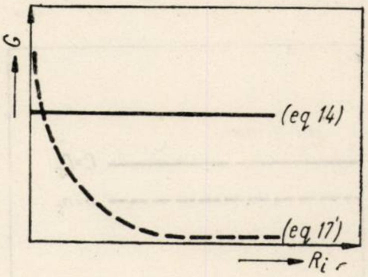


Abb. 4

4. Vom kinetischen Standpunkt aus wird der Vorgang dann sehr komplex, wenn seine Geschwindigkeit durch die Kristallisation der neu hydratisierten Gebilde und die Zunahme der Widerstandsstruktur derselben bedingt wird. In vorliegender Arbeit wird dieser Fall einzig aus der Sicht des Mechanismus und der feststellbaren Konzentrationsschemata behandelt.

In bezug auf die Geschwindigkeit der elementaren Vorgänge, die während des Erhärtungsprozesses vor sich gehen, ergibt sich:

$$v_c \ll v_d$$

$$v_c \ll v_h$$

Das zwischen Auflösungsgeschwindigkeit und Hydratationsgeschwindigkeit sich einstellende Verhältnis in Betracht ziehend, können folgende Situationen unterschieden werden:

$$\text{(a)}\ v_c \ll v_d < v_h$$

$$\text{(b)}\ v_c \ll v_h < v_d.$$

Da die Kristallisationsgeschwindigkeit im Verhältnis zur Geschwindigkeit der anderen elementaren Erscheinungen gering ist, scheint es deutlich, daß die Konzentration der neuen hydratisierten Gebilde stets deren Sättigungskonzentration übertreffen wird; somit ergibt sich für den untersuchten Fall immer

$$n > n_s$$

Andererseits, wie vorstehend festgestellt wurde, wenn

$$v_d < v_h, \quad c < c_s,$$

und wenn

$$v_d > v_h, \quad c = c_s.$$

Für den untersuchten Fall und unter den Bedingungen des stationären Charakters des Prozesses (der stationäre Zustand wird wahrscheinlich in diesem Falle, in relativ kurzer, im Verhältnis zur Dauer des gesamten Geschehens zu vernachlässigender Zeit erreicht) müssen somit zwei mögliche Konzentrationsschemata unterschieden werden: ein charakteristisches für $v_d < v_h$ und ein weiteres für $v_d > v_h$ (Abb. 5, bzw. Abb. 6).

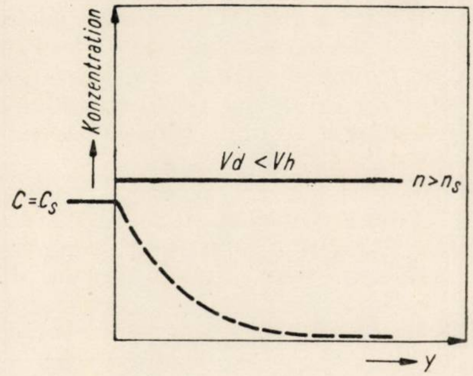


Abb. 5

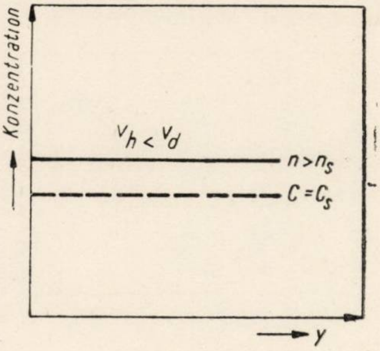


Abb. 6

In letzterem Fall — sowie auch dann wenn die Geschwindigkeit zweier oder sämtlicher elementarer Vorgänge des Prozesses nicht wesentlich verschieden sind, besonders dann wenn es sich um polynäre Systeme handelt — wird das Studium der Bindemittelhärtungskinetik außerordentlich kompliziert, jedoch von großer theoretischer und praktischer Bedeutung, und in dieser Richtung sind eingehende Untersuchungen unbedingt notwendig.

5. In vorliegender Arbeit wurden gewisse besondere Aspekte des Erhärtungsgeschehens untersucht, gleichzeitig auch die entsprechenden kinetischen Gleichungen festgesetzt; es ist ein mengenmäßiger Behandlungsversuch der Prozesse, die während der Erhärtung der anorganischen Bindemittel stattfinden. Auf dieser Grundlage können die Voraussetzungen einer noch eingehenderen Erfassung des Mechanismus des Vorgangs, unter sehr verschiedenen Bedingungen, begründet werden. Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse, die Gleichungen und die ausgelegten Konzentrationsschemata, ermöglichen ebenfalls eine rationelle Betrachtung des Vorgangs aus experimenteller Sicht. Zunächst von Sonderfällen ausgehend, werden die erzielten Daten nachträglich verallgemeinert werden können.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 329–337 (1965)

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 339–353 (1965)

SYNTHESIS OF 5-HYDROXYINDOLES. I *

DERIVATIVES OF 2-PHENYL-5-HYDROXYINDOLE

DAN RĂILEANU and C. D. NENITZESCU

Institute of Organic Chemistry of the Academy of the R.P.R., Bucharest

Received December 17, 1964

The synthesis of 2-phenyl-3-carbethoxy-5-hydroxyindole (III) from β-aminocinnamic ester (II) and benzoquinone using acetic acid as a reaction medium is described. In chloroform, the solvent commonly used in this reaction, an abnormal product is obtained, the α (2,5-dihydroxyphenyl)-β-amino-*trans*-cinnamic ester (V). The use for the first time of nitriles in obtaining 5-hydroxyindoles in this way, namely the synthesis of 2-phenyl-3-cyano-5-hydroxyindole (XVI) is described. A general mechanism of the reaction is formulated and the formation of the abnormal product V is interpreted in terms of the phenomenon known as "overlap control".

The preparations of 2-phenyl-5-hydroxyindole (IV) and of lactone XX with a characteristic structure, owing an isatin type chromophore as well as the formation in certain cases of benzofuran derivatives (XIX, XXI) are described.

The synthesis of 5-hydroxyindoles from quinones and β-substituted β-aminoacrylic esters, discovered in 1929[1] has been applied over the past two decades [2, 3, 4, 5] to the syntheses of products with physiological action (analogs of serotonin) or of biochemical interest (substances used for studies on melanin or other natural products). Another series of studies aimed at improving the yields [6, 7] the preparation of new indole derivatives,[6, 8-13] or — those being the most interesting — the extension of the reaction[10, 14, 15] and the elucidation of its mechanism.[8, 12, 13, 15, 16, 17]

---

* The 5-hydroxyindole synthesis from quinones and β-substituted β-aminoacrylic esters is known in the western chemical literature as the 5-hydroxyindole Nenitzescu reaction. Under this name is frequently meant also another indole synthesis by the same author which consists in the reduction of o,ω-dinitrostyrene or its derivatives (C.D. Nenitzescu, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **58**, 1063 (1925); J.E. Gowen, T.S. Wheeler, „Name Index of Organic Reactions", Longmans, London, 1960, p. 180).

[1] C. D. Nenitzescu, *Bul. Soc. Chim. România*, **11**, 37 (1929).

[2] R. J. Beer, K. Clarke, H. F. Davenport and A. Robertson, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 2029.

[3] R. J. Beer, H. F. Davenport and A. Robertson, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1262.

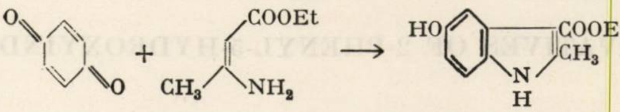
[4] A. N. Grinev, V. N. Ermakova and A. P. Terentiev, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **121**, 862 (1958).

[5] U.S. Patent 2 852 527; *Chem. Abstr.*, **53**, 8163 (1959).

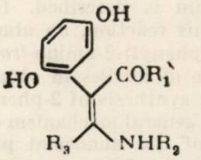
[6] V. N. Ermakova, E. Brotek and A. P. Terentiev, *Zhur. obshchei Khim.*, **29**, 2777 (1959).

[7] G. Domschke and H. Fürst, *Chem. Ber.*, **92**, 3244 (1959).

A classical example of such a synthesis is the preparation of 2-methyl-3-carbethoxy-5-hydroxyindole from quinone and β-aminocrotonic ester[1, 7]:



During some of the investigations made in this field a series of abnormal reaction products were obtained. Such products resulted either when certain reactants were used or — in the case of some reactants which normally gave the respective 5-hydroxyindoles — when certain solvents were used. In the former case reaction products were isolated which proved to be derivatives of benzofuran[8, 14, 18, 19], substituted hydroquinones of the type represented in formula I[15] or derivatives of coumarin.[20]



I ($R_1 = NHC_6H_5$; $R_2 = H, C_2H_5$; $R_3 = CH_3$)

In the latter case the reaction products have not been more closely investigated as yet and no evidence for their structure has been provided.[1, 2] The study of these abnormal products will be undertaken in one of the future papers in this series.

[8] V. L. Florentiev, V. I. Shvedov and A. P. Terentiev, *Zhur. obshchei Khim.*, **30**, 2311 (1960).

[9] A. N. Grinev, N. K. Kulibovskaya and A. P. Terentiev, *Zhur. obshchei Khim.*, **25**, 1355 (1955).

[10] A. N. Grinev, V. I. Shvedov and A. P. Terentiev, *Zhur. obshchei Khim.*, **26**, 1452 (1956).

[11] A. N. Grinev, I. A. Zaitsev, V. I. Shvedov and A. P. Terentiev, *Zhur. obshchei Khim.*, **28**, 447 (1958).

[12] E. A. Steck, R. P. Brundage and L. T. Fletcher, *J. Org. Chem.*, **24** 1750 (1959).

[13] A. N. Grinev, V. I. Shvedov and I. P. Sugrobova, *Zhur. obshchei Khim.*, **31**, 2298 (1961).

[14] A. N. Grinev, V. I. Shvedov and A. P. Terentiev, *Zhur. obshchei Khim.*, **26** 1449 (1956).

[15] A. N. Grinev, V. N. Ermakova, I. A. Melinikova, and A. P. Terentiev, *Zhur. obshchei Khim.*, **31**, 2303 (1961).

[16] A. N. Grinev, V. N. Ermakova and A. P. Terentiev, *Zhur. obshchei Khim.*, **32**, 1948 (1962).

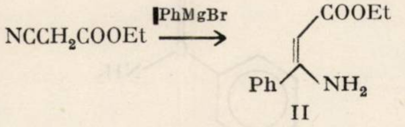
[17] A. N. Grinev and V. I. Shvedov, *Zhur obshchei Khim.*, **32**, 2614 (1962).

[18] A. N. Grinev, N. E. Rodzevich and A. P. Terentiev, *Zhur. obshchei Khim.*, **27**, 1960 (1957).

[19] A. N. Grinev, L. A. Bukhtenko and A. P. Terentiev, *Zhur. obshchei Khim.* **29**, 945 (1959).

[20] G. Domschke, *Z. Chem.*, **2**, 114 (1962).

Although many studies have been made in order to extend this reaction, attempts to obtain in this way the 2-phenyl-3-carbethoxy-5-hydroxyindole (III) have not been made so far, probably because of the inaccessibility of the starting material, the ethyl β-aminocinnamate (II). This substance has become easily accessible according to the method described by R. Lukes and J. Kloubek, [21] consisting of a reaction between the cyanoacetic ester and phenylmagnesium bromide, in which quite unexpectedly, although a large excess of Grignard compound is used, only the CN group is affected, the ester group remaining unchanged.



II

The formation of 5-hydroxyindoles from β-aminocinnamic ester (II) exhibits certain features so far not encountered in the cases described in literature. The usual solvents in this type of reaction, namely acetone, chloroform, dichloroethane and ethanol were unsuccessful, as abnormal reaction products, unreacted starting materials or untractable tars were obtained. A solvent yet unused in the study of this reaction namely the acetic acid, gave satisfactory results : the formation in 46 % yield of 2-phenyl-3-carbethoxy-5-hydroxyindole (III). The UV spectrum of the product exhibits the characteristic bands of the indol chromophore [22] (λ_{max}^{EtOH} 221, 249 and 312 mμ) (fig. 1).

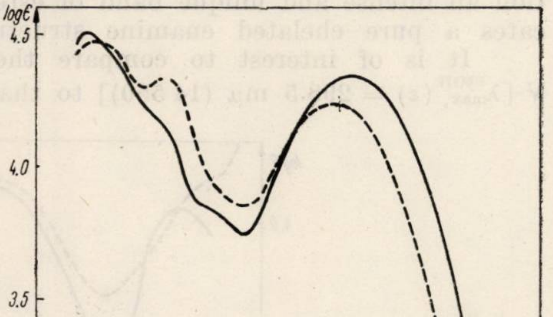
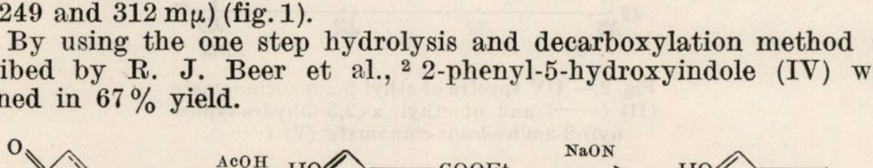


Fig. 1. — UV spectra of 2-phenyl-3-carbethoxy-5--hydroxyindole (III) (--------) and of 2-phenyl-3-cyano-5-hydroxyindole (XVI) (——).

By using the one step hydrolysis and decarboxylation method as described by R. J. Beer et al., [2] 2-phenyl-5-hydroxyindole (IV) was obtained in 67 % yield.



III IV

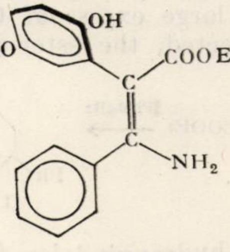
---

[21] R. Lukes, J. Kloubek, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **25**, 607 (1960).

[22] M. Nakazaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 463 (1960).

This substance had already been synthesized in small amounts by the oxidation of 2-phenyldihydroindole with potassium nitrosodisulfonate (Frémy's salt).[23]

On refluxing in chloroform or benzene, the β-aminocinnamic ester (II) reacts with quinone to give a product of type I the ethyl α (2,5-dihydroxyphenyl)-β-amino-*trans*-cinnamate (V).



V

The IR and UV spectra confirm this structure. In chloroform solution an intense and unique band of ester carbonyl at 1670 cm^{-1} indicates a pure chelated enamine structure.[24]

It is of interest to compare the UV spectrum of compound V [$\lambda_{max}^{EtOH}(\varepsilon) = 298.5$ mμ (14 550)] to that of the starting material, the β-aminocinnamic ester (II) [$\lambda_{max}^{EtOH}(\varepsilon) = 231, 302.5$ mμ (11 500, 13 800)] (fig. 2).

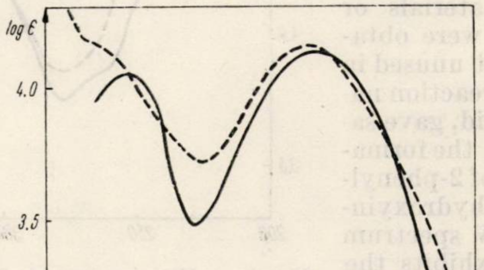


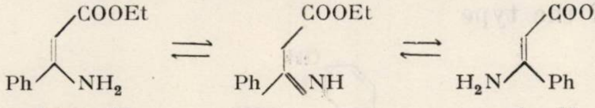
Fig. 2.— UV spectra of ethyl β-aminocinnamate (II) (——) and of ethyl α-(2,5-dihydroxyphenyl)-β-amino-*trans*-cinnamate (V) (·······).

The UV absorption bands of both substances in the 300 mμ region are very much the same and as regards their position and intensity correspond to an enamine structure characterized by a unique band in this region.[25]

---

[23] H. I. Teuber and G. Staiger, *Chem. Ber.*, **89**, 499 (1956).
[24] B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2874 (1956).

The existence of the first band of ester II (λ max$=231$ mμ) may be ascribed to the imino tautomeric form in equilibrium with the enamine form. This fact is confirmed by the IR spectrum (in $CHCl_3$)[*] of ester II which exhibits three ester CO bands, one at 1675 cm^{-1} corresponding to an α,β-unsaturated and chelated[**] ester group, one at 1752 cm^{-1} indicative of an unconjugated ester group, corresponding to the imino form and one of weak intensity at 1700 cm^{-1} which should correspond to the *cis* isomer of ester II.

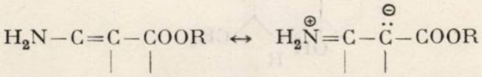

trans–II *cis*–II

The coincidence of enamine bands in the UV spectra of esters II and V clearly results also from inspection of models. As noted by H. E. Zimmerman[28] only the *trans* isomer of α-phenylcinnamic acid has a coplanar structure of the cinnamic rest, corresponding to a conjugated system. In this case the α-phenyl group is deviated from the plan of the rest of the molecule. In an analogous way the 2,5-dihydroxyphenyl group in α-position of compound V is also deviated and hence its contribution to the resonance energy of the system is quite unimportant. Although the increase of the resonance energy corresponding to a coplanary aryl group is larger than that corresponding to a carbethoxy group, the latter

---

[*] It is noteworthy that the IR spectra measured on pure liquid substance, or in CCl_4 and CS_2 solutions indicate only the presence of the chelated enamine. In the case of the β-aminocrotonic ester even the IR spectrum in chloroform[24] corresponds to a unique structure of chelated enamine. Therefore substitution of a methyl by a phenyl group in the β-position of an enamine ester results in the stabilization of the imino form. On the other hand the introduction of the 2,5-dihydroxyphenyl group in α-position causes a new displacement of the equilibrium towards the enamine form. The above findings are consistent with the numerous studies on keto-enol tautomerism from which the conclusion could be drawn of a predominance of the enol forms in nonpolar solvents.[26]

[**] Recently[25] the opinion has been expressed of the decreasing of the carbonyl frequency in the enamine esters as being due to a supplementary resonance of the type



$$H_2N-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-COOR \leftrightarrow H_2\overset{\oplus}{N}=\underset{|}{C}-\underset{|}{\overset{\ominus}{\ddot{C}}}-COOR$$

and not to an intramolecular hydrogen bond formation. The fact that the CO band of ester II at 1700 cm^{-1} which should correspond to the *cis* isomer is below the characteristic range for α,β-unsaturated ester (1717–1730 cm^{-1}) supports this assertion. The frequency shift of ν_{CO} band corresponding to the two geometrical isomers is in accordance with the observed differences for the *cis* and *trans*-cinnamic systems.[27]

[25] S. Baldwin, *J. Org. Chem.*, **26**, 3288 (1961).

[26] A. S. N. Murthy, A. Balasubramanian, C.N.R. Rao and T. R. Kasturi, *Canad. J. Chem.*, **40**, 2267 (1962) and references cited therein.

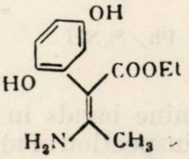
[27] R. Ketcham and D. Jambotkar, *J. Org. Chem.*, **28**, 1034 (1963).

[28] H. E. Zimmerman and L. Ahramjian, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 2086 (1959).

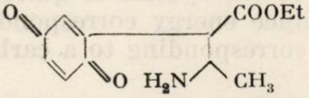
may adopt more easily the coplanar conformation because of its smaller volume and of the weaker van der Waals repulsions with the adjacent 2,5-dihydroxyphenyl group, deviated from coplanarity. Because of its appreciable deviation this group is electronically insulated from the rest of the molecule and therefore does not influence but slightly the spectrum of the whole molecule. Hence we can consider it as being composed of two appreciably independent non-coplanary chromophores.*

The reaction mechanism of the formation of compound V contributes to a better understanding of the general mechanism of the formation of 5-hydroxyindoles.

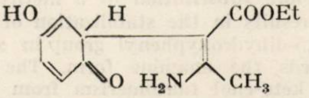
Ever since the discovery of this reaction[1] the formation of an intermediate of the type



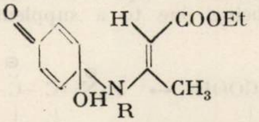
was considered as very probable, by its cyclization with elimination of one water molecule, the corresponding 5-hydroxyindole could result. A few decades later English workers[3] maintain the same point of view on the mechanism and Harley-Mason[3] suggests the formation as intermediates of derivatives of the type:



The formation of an intermediate unstable compound with a dihydrobenzene structure[7] was also proposed



as well as an addition compound[12] to the amino nitrogen



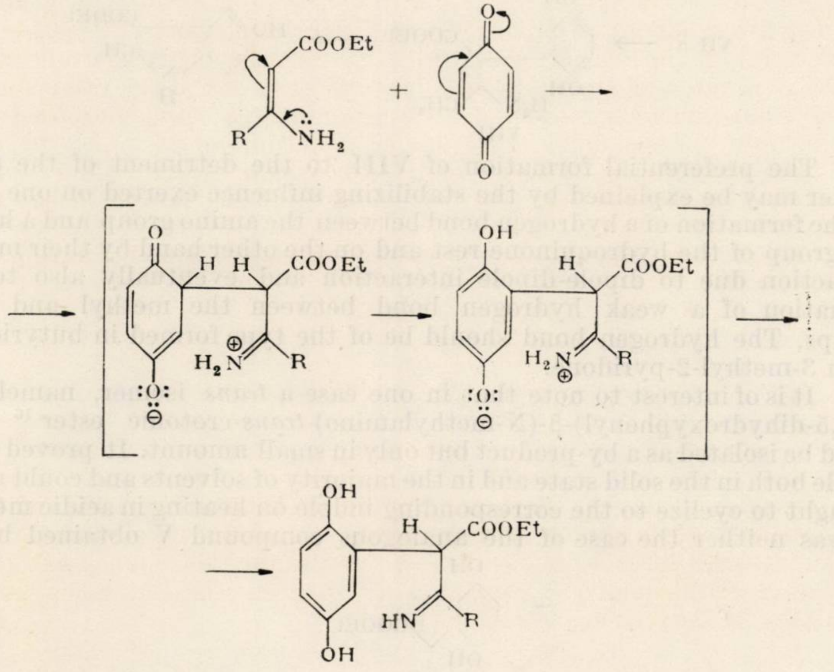
Extensive research[29, 30] undertaken during recent years in the field of enamine chemistry has thrown a new light on this mechanism. The structure of the β-alkyl- and β-aryl substituted β-aminoacrylic esters is that of activated enamines and therefore they will react with quinones by nucleophilic attack in the following way:

---

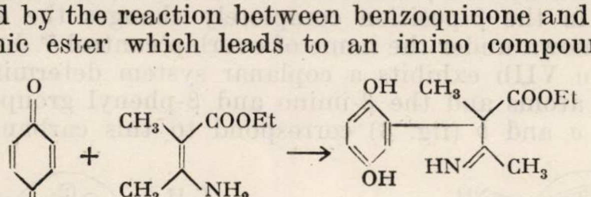
* The 2,5-dihydroxyphenyl group exhibits absorption in the same region (294 mμ) but with a reduced intensity (ε = 3100) which does not appreciably influence the UV spectrum.

[29] J. A. West, *J. Chem. Educ.*, **40**, 194 (1963).

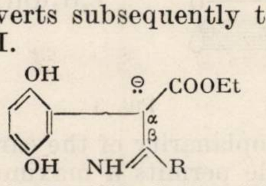
[30] J. Szmuszkovicz, *Adv. Org. Chem.*, **4**, 1 (1963).


VI

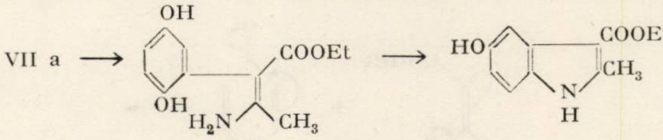
Experimental evidence in favour of the existence of intermediate VI is provided by the reaction between benzoquinone and the α-methyl-β-aminocrotonic ester which leads to an imino compound.[3]



Intermediate VI converts subsequently to the tautomeric enamine through the carbanion VII.


VII (a, $R = CH_3$; b, $R = C_6H_5$)

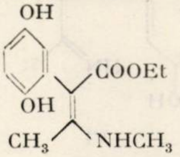
In the particular case of β-aminocrotonic ester, from carbanion VII a the α-(2,5-dihydroxyphenyl)-β-amino-*cis*-crotonic ester is preferentially formed, which by cyclization affords the corresponding indole :



VIII

The preferential formation of VIII to the detriment of the *trans*-isomer may be explained by the stabilizing influence exerted on one hand by the formation of a hydrogen bond between the amino group and a hydroxyl group of the hydroquinone rest and on the other hand by their mutual attraction due to dipole-dipole interaction and eventually also to the formation of a weak hydrogen bond between the methyl and ester groups. The hydrogen bond should be of the type formed in butyric acid or in 3-methyl-2-pyridone.

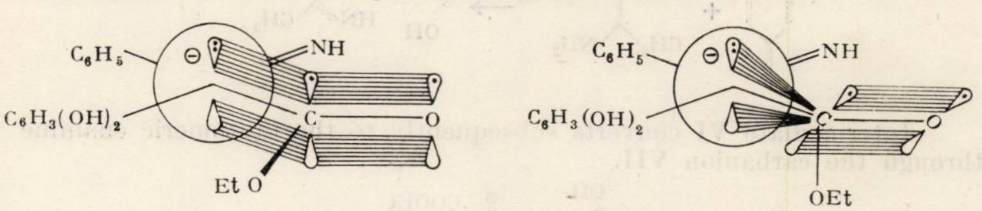
It is of interest to note that in one case a *trans* isomer, namely the α-(2,5-dihydroxyphenyl)-β-(N-methylamino)-*trans*-crotonic ester [16] (IX) could be isolated as a by-product but only in small amount. It proved to be stable both in the solid state and in the majority of solvents and could not be brought to cyclize to the corresponding indole on heating in acidic medium as was neither the case of the analogous compound V obtained by us.



IX

In the case of the β-aminocinnamic ester (II) the presence of a phenyl group in the β-position completely changes the situation. The phenomenon known under the name of overlap control [28] does occur here.

Carbanion VIIb exhibits a coplanar system determined by the α and β carbon atoms and the β-imino and β-phenyl groups. Two stable conformations *a* and *b* (fig. 3) correspond to this carbanion.

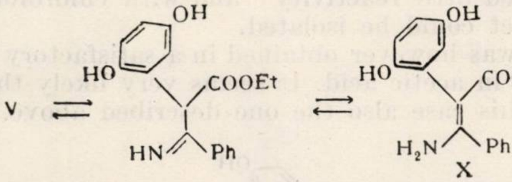


a Fig. 3 *b*

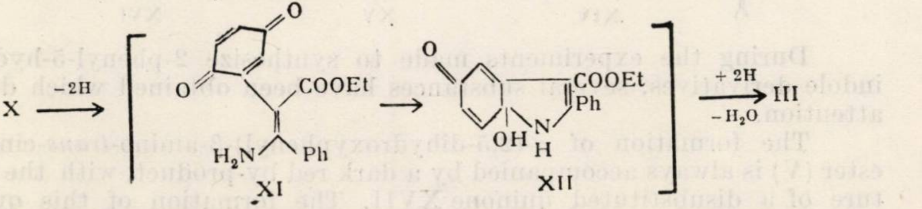
In conformer *a* the coplanarity of the carbethoxy group to the principal plane of the molecule permits a maximum overlap of the orbitals and therefore a stabilization of anion VII by the delocalization of the electron pair of Cα. In conformer *b* the interaction between the carbethoxy group on one hand and the vicinal groups α-(2,5-dihydroxyphenyl) and β-phenyl on the other hand results in a rotation of the ester group around the axis formed by Cα and the carbon atom of the carbonyl group. The carbethoxy group forced out of the molecular plane, a poor overlap of the orbitals and a decreased delocalization of the electron pair of Cα will result.

The complete inhibition of delocalization would raise the energy by 28 kcal/mol.[28] This exceeds by far the energy corresponding to the van der Waals repulsions between two aryl groups in *cis* position, which amounts to about 5 kcal/mole. Conformation *a* is therefore energetically favoured and this leads to the preferential formation of substituted hydroquinone V. Therefore the reaction becomes stereoselective in the sense defined by Zimmerman.[28]

The formation of the indole III when acetic acid is used as a solvent may be explained by the existence in this solvent of the equilibrium :

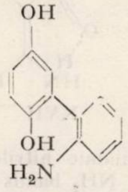


Ester V, obtained by carrying out the reaction in $CHCl_3$, could be cyclized by refluxing it in acetic acid, but only in the presence of a small quantity of quinone. This fact may be considered as a proof that cyclization takes place with the elimination of a molecule of water from quinone XI.



The role played by the benzoquinone as a catalyst consists in oxidizing hydroquinone X to quinone XI. Intermediate XII may be reduced to indole III both by hydroquinone and the hydroquinone derivative X. We can assert a general validity of this mechanism for the last step of the cyclization if we consider the possibilities of a reaction between the hydroxyl and amino groups in compounds of the type VIII or X.

A similar reaction is described by Stretter and Schwarz[31] in a synthesis of carbazole by the cyclization of 2′-aminophenylhydroquinone



XIII

---

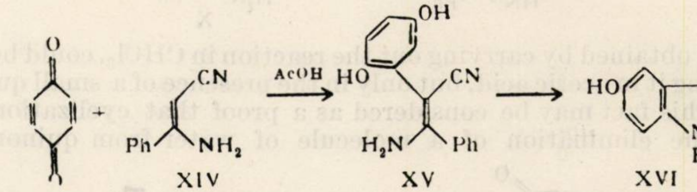
[31] H. Stetter and M. Schwartz, *Liebigs Ann. Chem.*, **617**, 54 (1958).

(XIII). This reaction occurs only in the presence of a catalytical amount of ferric chloride.

An attempt to cyclize ester V in the absence of quinone to indole III failed.

Considering the above facts it was of interest to investigate the behaviour of the β-aminocinnamic nitrile (XIV). Beside the fact that nitriles have not been used so far in this reaction, the axially symmetric nitrile function is subjected to no conformational requirement for overlap and delocalization. In this case overlap control cannot occur and the repulsion between the phenyl groups would be expected to predominate, a derivative of *cis*-cinnamic nitrile (XV) being formed, which would readily cyclize to the respective indole. Unfortunately the β-aminocinnamic nitrile showed little reactivity * and with chloroform as a solvent no reaction product could be isolated.

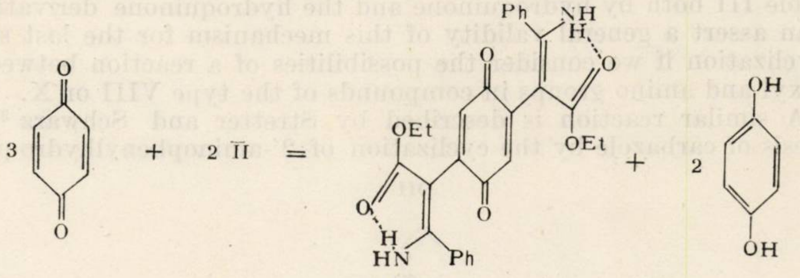
Indole XVI was however obtained in a satisfactory yield by refluxing the reactants in acetic acid. It seems very likely that the reaction mechanism is in this case also the one described above.



XIV XV XVI

During the experiments made to synthesize 2-phenyl-5-hydroxyindole derivatives, several substances have been obtained which deserve attention.

The formation of α-(2,5-dihydroxyphenyl)-β-amino-*trans*-cinnamic ester (V) is always accompanied by a dark red by-product, with the structure of a disubstituted quinone XVII. The formation of this quinone provides an explanation for the constant occurrence of an approximately double-equivalent quantity of hydroquinone.

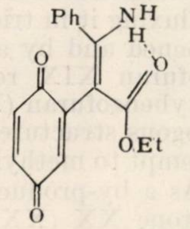


XVII

---

* In the solid state β-aminocinnamic nitrile (XIV) has an enamine structure. The IR spectrum in KBr disk exhibits two NH_2 bands at 3365 cm^{-1} and 3455 cm^{-1}, as well as νCN at 2190 cm^{-1} characteristic for α, β-unsaturated nitriles.[25] The IR spectrum in $CHCl_3$ solution also indicates only the existence of enamine form (νCN = 2200 ; NH_2 = 3404 and 3509 cm^{-1}).

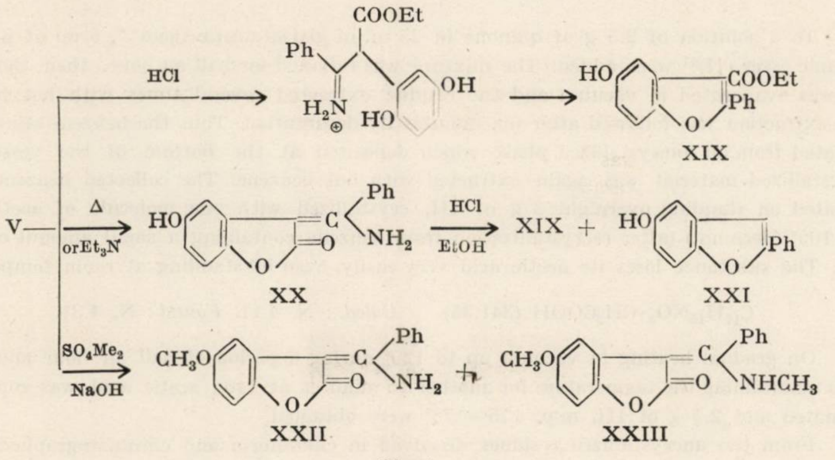
Attempts to avoid the formation of product XVII by changing the proportions of reactants were unsuccessful, due probably to the appreciably higher oxidation-reduction potential of benzoquinone as compared to those of quinones XVII and XVIII (the latter quinone is assumed to be a rather reactive transient intermediate in this secondary reaction).


Ph
NH
H
O
O
OEt
O

XVIII

The IR spectrum of quinone XVII exhibits the same absorption maxima for the NH_2 and $> C = C <$ groups as compound V, and no hydroxyl absorption can be observed. The two characteristic quinone bands are superposed to the chelated ester carbonyl one, and thus a single intense band appears at 1662 cm^{-1} with two shoulders at 1675 cm^{-1} and 1650 cm^{-1}.

The attempts of cyclization of compound V afforded two different substances depending on the experimental conditions used : the 2-phenyl-3-carbethoxy-5-hydroxybenzofuran (XIX), previously described in literature [32] and the 2-oxo-3-aminophenylmethylene-5-hydroxycoumaran (XX), a lactone, containing an isatin-type chromophore (see the chart).


COOEt
Ph
HCl
H₂N
⊕
HO
OH
HO
COOEt
Ph
O
XIX
V
Δ
orEt₃N
HO
C
Ph
NH₂
O
O
XX
HCl
EtOH
XIX +
HO
Ph
O
XXI
SO₄Me₂
NaOH
CH₃O
C
Ph
NH₂
O
O
XXII
+
CH₃O
C
Ph
NHCH₃
O
O
XXIII

Chart

---

[32] A. N. Grinev, Ran Bon Khvar and A. P. Terentiev, *Zhur. obshchei Khim.* **27**, 821 (1957).

The first of these substances is formed in acidic medium on heating in 10% HCl suspension or in 1 : 1 alcohol-conc. HCl solution. In acidic medium the hydroquinone V reacts as an immonium salt [24] which permits to the hydroxyl and immonium groups to lie close to each other. In the case of the enamine structure this possibility is excluded.

Lactone XX can be straightforwardly obtained by heating the compound V at 180° or by refluxing it in triethylamine. In acidic medium the lactone ring is readily opened and by a new ring closure of the probable intermediate V, benzofuran XIX results together with a small amount of 2-phenyl-5-hydroxybenzofuran (XXI). [32]

A lactone with an analogous structure, the O-methylated derivative XXII, was obtained in an attempt to methylate compound V with methyl sulfate in alkaline medium. As a by-product of this reaction the N,O-dimethylated derivative of lactone XX (XXIII)* was isolated. All these lactones (XX, XXII and XXIII) possess an isatin-type chromophore and a yellow characteristic colour. With sulfuric acid they produce a typical intense blue coloration.

EXPERIMENTAL

All melting points were taken in capillaries unless otherwise stated and are uncorrected. Elementary analyses were performed by Elvira Sliam and Violeta Daniel, and IR and UV spectra by Mihai Elian.

IR spectra were determined with a Zeiss-UR double beam spectrophotometer and UV spectra with Universal-Zeiss and CF 4 Optica-Milano spectrophotometers.

2-Phenyl-3-carbethoxy-5-hydroxyindole (III)

To a solution of 2.5 g of quinone in 25 ml of glacial acetic acid**, 5 ml of β-aminocinnamic ester (II)[21] were added. The mixture was refluxed for half an hour, then the acetic acid was evaporated in vacuum and the residue extracted several times with hot benzene. Each extraction was followed after ten minutes by decantation. Thus the benzene solution was separated from an uncrystallized phase which deposited at the bottom of the vessel. The uncrystallized material was again extracted with hot benzene. The collected benzene layers separated on standing overnight 3 g of III, crystallized with one molecule of acetic acid, m.p. 109° (decomp.) (after recrystallization from benzene containing a small amount of acetic acid). The substance loses its acetic acid very easily, even by standing at room temperature.

$C_{17}H_{15}NO_3 \cdot CH_3COOH$ (341.35) *Calcd.*: N, 4.11. *Found*: N, 4.31.

On gradual heating in vacuum up to 120° during a period of half an hour and afterwards maintaining the temperature for another 15 minutes at 140°, acetic acid was completely eliminated and 2.5 g of III, m.p. 175–176° were obtained.

From the uncrystallized residues dissolved in chloroform and chromatographed on an alumina column, another 0.5 g of III, m.p. 176° were obtained. Total yield of the reaction

---

* Derivative XXIII may be obtained as a main product by methylation of lactone XXII with methyl sulfate.

** The use of an anhydrous acetic acid did not raise the yields.

46%. A small sample recrystallized for analysis from benzene and nitromethane m.p. 179°.

$C_{17}H_{15}NO_3$ (281.3) *Calcd.* : C, 72.58 ; H, 5.37 ; N, 4.98. *Found*: C, 72,74 ; H, 5.49 ; N, 5.11.

UV spectrum (in ethanol) : λ_{max} (ε) 221 (29250), 249 (21300) 308 mμ (17100) (fig. 1).

The *picrate* obtained from ethanol or benzene solution as red crystals, m.p. 171–172° (decomp.).

$C_{23}H_{18}N_4O_{10}$ (510.4) *Calcd.* : C, 54.12 ; H, 3.55 ; N, 10.98. *Found*: C, 54.38 ; H, 3.67 ; N, 10.93.

2-Phenyl-5-hydroxyindole (IV)

The indications given by R.J. Beer and collab.[2] were followed. A solution of 1 g of III in 20 ml of 2N NaOH was refluxed for one hour in an atmosphere of inert gas. After acidulation and extraction with ether 0.5 g of IV, m.p. 237–238° (from benzene) were obtained (yield 67%). With the Ehrlich reagent a typical red-violet coloration was produced.

$C_{14}H_{11}NO$ (209.2) *Calcd.* : C, 80.36 ; H, 5.30 ; N, 6.69. *Found*: C, 80,53 ; H, 5.53 ; N, 6.67.

*Ethyl α-(2.5-dihydroxyphenyl)-β-amino-*trans*-cinnamate (V) and quinone XVII.*

A. In refluxing chloroform solution. To a solution of 22.5 g of quinone in 560 ml of chloroform, 45 ml of β-aminocinnamic ester (II) were added. After a two hours refluxing, the reaction mixture was allowed to stand overnight. Next day 4.75 g of hydroquinone were filtered and the chloroformic filtrate was evaporated in vacuum. The residue was diluted with 400 ml of ether and left overnight, when a dark-red precipitate separated. After washing with alcohol and drying, 3.5 g of XVII were obtained (yield 3.5%), dark-red crystals, m.p. 240 (decomp.) (after purification by refluxing with chloroform).

$C_{28}H_{26}N_2O_6$ (486.5) *Calcd*: C, 69.12 ; H, 5.38 ; N, 5.76. *Found*: C, 68.82 ; H, 5.40 ; N, 5.77.

IR spectrum (in $CHCl_3$) : C = C 1610 ; CO (ester) 1662 ; CO (quinone) 1650 and 1675 (shoulders) ; NH_2 3325 and 3500 cm^{-1}.

The ethereal filtrate was evaporated in its turn in vacuum and the residue again treated with ether*. After cooling in refrigerator overnight and filtration 15 g of V m.p. 178–179° (decomp.) were obtained (after recrystallization from dichloroethane), yield 24%. In ethanol solution compound V gives with ferric chloride a red characteristic coloration.

$C_{17}H_{17}NO_4$ (299.3) *Calcd.* : C, 68.21 ; H, 5.72 ; N, 4.68. *Found* : C, 68.37 ; H, 5.81 ; N, 4.54.

IR spectrum (in $CHCl_3$) : C = C 1610 ; CO (ester) 1670 ; NH_2 3325 and 3500 ; OH 3560 and 3610 cm^{-1}.

UV spectrum (in ethanol) : λ_{max} (ε) 298.5 mμ (14550) (fig. 2).

B. In chloroform solution at room temperature. The same amounts of reactants and solvent as in the above paragraph were left at room temperature for 48 hours during which time a crystalline precipitate separated which was found to be a mixture of hydroquinone and compound V. On treating with hot water the hydroquinone is easily removed and 12g of compound V were left behind. The chloroformic filtrate was worked up following the procedure A and 3.25 g of quinone XVII and 3.5 g of compound V were obtained. The yields in quinone XVII and compound V were respectively 3.2% and 25%.

---

* During some runs it was necessary to repeat this operation several times in order to obtain satisfactory yields.

C. In benzene solution. Procedure A was followed and yields were slightly inferior to those obtained in chloroform solution.

2-Phenyl-3-carbethoxy-5-hydroxyindole (III) by cyclization of compound V

To a solution of 0.5 g of ester V in 5 ml of glacial acetic acid gently heated a catalytic amount of benzoquinone was added and the reaction mixture was refluxed for 15 min. The solvent was evaporated in vacuum and the residue extracted several times with hot benzene. After partial evaporation, by standing for some time at room temperature and atmospheric pressure, 0.3 g of crude III·AcOH were obtained, m.p. 109° (decomp.) (yield 40%). Proceeding as previously described the substance lost its acetic acid and after recrystallization from benzene pure III was obtained, m.p. 178°, picrate m.p. 171° (decomp.).

Both compound III and its picrate showed no depression of the mixed melting point with authentic samples obtained straightforwardly by carrying out the reaction between benzoquinone and β-aminocinnamic ester in acetic acid.

2-Oxo-3-aminophenylmethylene-5-hydroxycoumaran (XX)

A. By heating of compound V. A quantity of 2 g of V was heated up to 180° and heating maintained until gas evolution had ceased. After cooling the residue was refluxed in 50 ml ethanol until it was completely dissolved, active carbon was added and after filtration and addition of 25 ml of water the solvent was evaporated in vacuum until beginning of crystallization occurred.

The opalescent solution was left overnight in the refrigerator. A crystalline yellow precipitate separated out and after filtration and drying 1.5 g of XX, m.p. 217° (from alcohol-water) were obtained, yield 89%.

On treating with sulfuric acid the substance dissolved with a very intense, characteristic blue coloration.

$C_{15}H_{11}NO_3$ (253.25) *Calcd.* : C, 71.13 ; H, 4.38 ; N, 5.53. *Found* : C, 71.33 ; H, 4.44 ; N, 5.63.

B. From V in triethylamine solution. A suspension of 0.5 g of V in 10 ml of dry triethylamine was refluxed for 4 hours. After about 3 hours the solid had passed into solution which became yellow. The reaction mixture was allowed to stand overnight when beautiful yellow crystals of XX separated. After filtration and drying 0.35 g of XX m.p. 216° were obtained (yield 83%).

2-Phenyl-3-carbethoxy-5-hydroxybenzofuran (XIX)

A. By cyclization of compound V. To a solution of 0.4 g of V in 20 ml of ethanol, 20 ml of conc. HCl were added. The mixture was refluxed for about half an hour, until the appearance of a slight opalescence and was left overnight for crystallization. After filtration and drying 0.3 g of XIX (yield 80%) were obtained, m.p. 158° (from water-alcohol).

$C_{17}H_{17}O_4$ (282.3) *Calcd.* : C, 72.33 ; H, 4.99. *Found* : C, 72.23 ; H, 5.10.

The same substance could be obtained by merely heating a suspension of V in 10% HCl for a few minutes or by refluxing it for 15 minutes in glacial acetic acid solution.

B. From lactone XX. A solution of 0.5 g of XX in a mixture of 20 ml of alcohol and 20 ml of conc. HCl was refluxed for 3.5 hours. The reaction mixture was then evaporated in vacuum until a crystalline precipitate separated. After filtration, water was added until an opalescence could be observed and the whole evaporated again in vacuum until a new precipitate was formed. The two crops were put together and after drying dissolved in a minimum volume of hot chloroform. After cooling at −10° for a few hours, a small amount of a by-product was separated, namely 5-hydroxybenzofuran (XXI), m.p. 186–187°[32]. The chloroformic filtrate left by evaporation 0.25 g of XV (yield 56%) m.p. 156° (from water-alcohol).

2-Oxo-3-aminophenylmethylene-5-methoxycoumaran (XXII)

To a solution of 0.5 g of V in 2 ml of dioxan, 1.75 ml of 2N NaOH and 0.32 ml of methyl sulfate were added. The mixture was stirred for one hour. During this time a yellow crystalline precipitate was formed which was subjected to fractional recrystallization from alcohol with active carbon. By ice cooling, a small amount of XXIII (see below) soon crystallized, m.p. 212°.

From the filtrate, on cooling for a few hours at −10°, 0.6 g of XXII, m.p. 166–167° (after washing with 1 : 1 dioxan-water), were obtained, yield 57%.

$C_{16}H_{13}NO_3$ (267.3) *Calcd.* : C, 71.88 ; H, 4.90 ; N, 5.24. *Found* : C, 71.68 ; H, 4.94 ; N, 5.50.

2-Oxo-3-(N-methylaminophenylmethylene)-5-methoxycoumaran (XXIII)

To a solution of 0.25 g of XXII in 5 ml of dioxan, 3.3 ml of 2N NaOH and 0.5 ml of methyl sulfate were added and the mixture was stirred until a yellow precipitate appeared (about half an hour). After filtration 240 mg of XXIII were obtained, yellow crystals, m.p. 212°, yield 91%.

$C_{17}H_{15}NO_3$ (281.3) *Calcd.* : C, 72.58 ; H, 5.37 ; N, 4.98. *Found* : C, 72.86 ; H, 5.55 ; N, 5.02.

2-Phenyl-3-cyano-5-hydroxyindole (XVI)

A solution of 5 g β-aminocinnamic nitrile (XIV)[33] and 3.6 g of quinone in 40 ml of glacial acetic acid was refluxed for 2 hours. After cooling and standing overnight, a precipitate was formed which after filtration gave 2.6 g of XVI, m.p. 286° (Boetius apparatus), yield 32%. The substance could be purified by chromatography on an alumina column of an acetone solution of XVI and by recrystallization of the product obtained, from nitromethane, m.p. 293° (Boetius apparatus).

$C_{15}H_{10}N_2O$ (234.25) *Calcd.* : C, 76.90 ; H, 4.30 ; N, 11.96. *Found* : C, 76.98 ; H, 4.15 ; N, 11.91.

UV spectrum (in ethanol) : λ_{max} (ε) 220 (31400), 250 (13000) (shoulder), 318 mμ (21700).

Acknowledgment. The authors are grateful to Dr. J. Kloubek of the Institute of Geochemistry and Mineral Raw Materials of the Science Academy of Prague who kindly furnished us several samples of the β-substituted β-amino-acrylic esters prepared by the cited method.

---

[33] A. Dornow, I. Kühlcke and F. Bahmann, *Chem. Ber.*, **82**, 254 (1949).

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 355–360 (1965)

RECHERCHES DANS LE DOMAINE DES COMPOSÉS D'INSERTION

V. COMPOSÉS D'INSERTION EN SOLUTION, FORMÉS PAR LES ACIDES BILIAIRES

EUGÈNE ANGELESCU et GABRIELLE NICOLAU

Chaire de Chimie Organique, Université de Bucarest

Reçu à la rédaction le 6 octobre 1964

Le but du présent travail a été de préciser que les sels biliaires forment avec les acides gras des composés d'insertion en solution. Pour mettre en évidence de tels composés en solution, on a étudié les spectres d'absorption dans le visible, du méthyl-orange seul et en présence d'acides biliaires (cholique, désoxycholique, glycocholique et taurocholique). On a constaté un déplacement du maximum d'absorption vers des longueurs d'onde moindres, pour tous les cas étudiés, et on a observé d'autre part une diminution de l'extinction. Les recherches entreprises avec un autre colorant (phénolphtaléine), qui à cause de sa structure ne donne pas de composés d'insertion avec les acides biliaires, ont montré que le spectre du colorant reste inaltéré, ce qui prouve que le déplacement du maximum avec le méthyl-orange est dû en effet à la formation des composés d'insertion. On a vérifié la formation de ces composés en solution aussi par l'étude du pouvoir rotatoire des acides biliaires en présence des substances avec lesquelles ils peuvent donner des composés d'insertion et on a constaté une diminution de la rotation spécifique, ce qui constitue une autre preuve en faveur de la formation des composés d'insertion en solution.

Les composés d'insertion sont des combinaisons moléculaires formées par deux composants : un composant d'inclusion qui présente des cavités dans sa structure, cavités dans lesquelles sont incluses les molécules du deuxième composant, le composant inclus. Les cavités du composant d'inclusion prennent naissance d'habitude sous l'action des molécules du composant inclus, par un réarrangement des molécules du premier composant qui cristallise dans un réseau cristallin ayant des cavités. C'est le cas des composés d'insertion de l'urée, de la thiourée, etc. Les composés d'insertion de ce type ne peuvent exister qu'à l'état solide.

Il y a des composés d'insertion dans lesquels les cavités du composant d'inclusion préexistent même avant la formation de la combinaison d'insertion (les cyclodextrines). Les composés d'insertion de ce type peuvent exister même en solution.

Les recherches faites par Fr. Cramer,[1] W. Lautsch et collab.[2] et par d'autres pour mettre en évidence les composés d'insertion en solution ont été dirigées dans les directions principales suivantes :

On a constaté, par exemple, qu'une série de substances insolubles dans l'eau deviennent solubles en présence des molécules avec lesquelles elles peuvent former des composés d'insertion. Les acides gras, par exemple, sont solubles dans l'eau en présence de cyclodextrines. Cet effet de solubilisation en présence de cyclodextrines implique l'arrangement de leurs molécules sous forme de micelles, qui réalisent l'entourage solubilisant pour la molécule incluse, avant que la concentration critique micellaire soit atteinte. Ce phénomène a été désigné par H. Schlenk comme solubilisation d'inclusion ou solubilisation moléculaire.[3]

Une autre voie pour la mise en évidence des composés d'insertion en solution consiste dans l'étude spectrophotométrique des colorants qui présentent des modifications de leurs spectres d'absorbtion en présence de substances avec lesquelles ils peuvent former des composés d'insertion.

Le déplacement du maximum d'absorption s'explique par la labilisation du système électronique du colorant inclus, déterminée par la forte augmentation de la densité électronique autour de la molécule incluse.

D'autre part, on a publié des recherches[3] montrant que l'activité optique de quelques substances, telles que les cyclodextrines, décroît si en solution se trouvent des substances avec lesquelles il y a formation de composés d'insertion.

Le rôle important joué par les sels biliaires dans la résorption des graisses est connu depuis longtemps. On supposait que c'est l'émulsification des acides gras, déterminée par les sels biliaires, qui permet leur passage par la paroi intestinale. Bien qu'il existe des recherches[4–6] montrant que la diffusion des acides gras par les membranes sémiperméables n'est pas possible en état d'émulsion et que les sels biliaires déterminent une solubilisation moléculaire, le mécanisme de cette solubilisation n'est pas complètement élucidé.

L'hypothèse de travail dans nos recherches a été que les sels biliaires forment en solution des composés d'insertion avec les acides gras en déterminant une solubilisation d'inclusion de ces acides.

Parmi les acides biliaires, c'est seulement l'acide désoxycholique qui peut former des composés d'insertion cristallins avec les substances organiques, composés connus depuis longtemps sous le nom d'acides choléiniques. Dans les acides choléiniques, les molécules d'acide désoxycholique sont rapprochées deux à deux en formant des cavités dans lesquelles se place le deuxième composant. La structure des acides choléiniques, établie à l'aide des rayons X, est semblable à celle des cyclodextrines. L'acide cholique ne forme pas des composés d'insertion cristallins à cause de la présence d'un groupement -OH de plus, qui empêche la cristallisation du composé d'insertion de l'acide cholique dans un réseau compact. Les conditions stériques pour la formation des composés d'insertion en solution ne sont pas si strictes que celles nécessaires pour l'état cristallin.

---

[1] Fr. Cramer, *Chem. Ber.*, **84**, 851 (1951).

[2] W. Lautsch, W. Bandel et W. Broser, *Z. Naturforsch.*, **11 b**, 282 (1956).

[3] H. Schlenk et D. M. Sand, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1961**, 2312.

[4] F. Verzar et A. Kuthy, *Biochem. Z.*, **210**, 265 (1929).

[5] A. Hofmann, *Nature*, **190**, 1106 (1961).

[6] H. Danielsson, *Amer. J. Clin. Nutr.*, **12**, 214 (1963).

Pour mettre en évidence l'existence en solution des composés d'insertion formés, nous avons déterminé les spectres d'absorption, dans le visible, du méthyl-orange seul et en présence d'acides biliaires. Nous avons choisi ce colorant parce que Lautsch et collab. ont montré qu'il peut former des composés d'insertion avec l'acide désoxycholique. Les acides biliaires étudiés ont été les acides : cholique, désoxycholique, glycocholique et taurocholique.

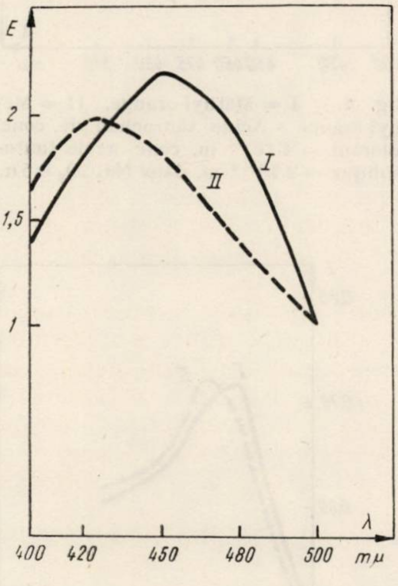


Fig. 1. — I = Méthyl-orange, II = Méthyl-orange + Acide cholique, conc. colorant = 4.10^{-4} m, conc. acide cholique = 2.10^{-3} m, dans Na_2CO_3 0,5 n.

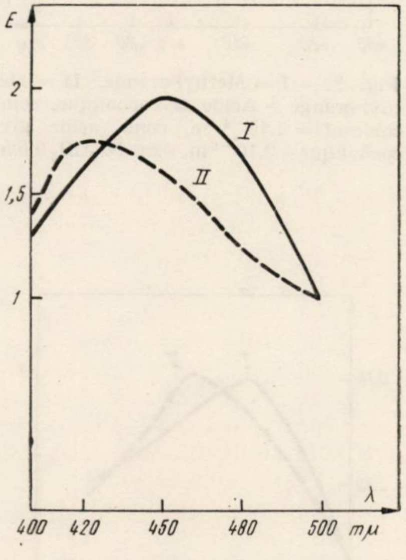


Fig. 2. — I = Méthyl-orange, II = Méthyl-orange + Acide désoxycholique, conc. colorant = 4.10^{-4} m, conc. acide désoxycholique = 2.10^{-3}m, dans Na_2CO_3 0,5 n.

Nous avons constaté, dans tous les cas, un déplacement du maximum d'absorption vers des longueurs d'onde moindres (fig. 1, 2, 3, 4). Nous avons trouvé un déplacement de 300 Å en présence des acides cholique et désoxycholique, de 180 Å en présence de l'acide glycocholique et de 150 Å en présence de l'acide taurocholique.

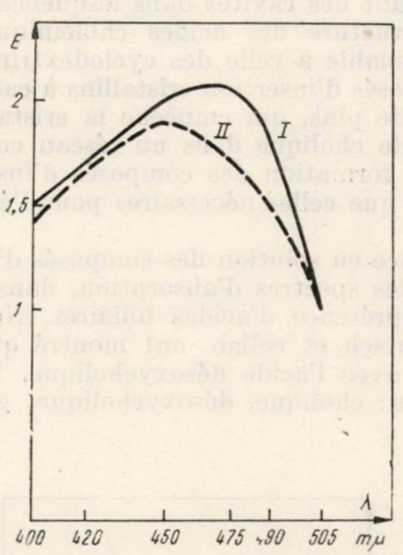


Fig. 3. — I = Méthyl-orange, II = Méthyl-orange + Acide glycocholique, conc. colorant = 4.10^{-4} m, conc. acide glycocholique = 2.10^{-3} m, dans Na_2CO_3 0,5 n.

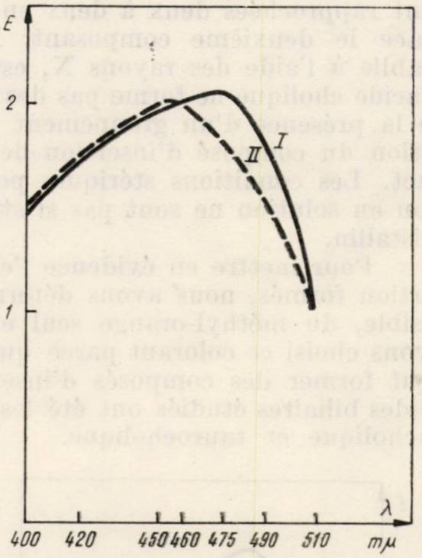


Fig. 4. — I = Méthyl-orange, II = Méthyl-orange + Acide taurocholique, conc. colorant = 4.10^{-4} m, conc. acide taurocholique = 2.10^{-3} m, dans Na_2CO_3 0,5 n.

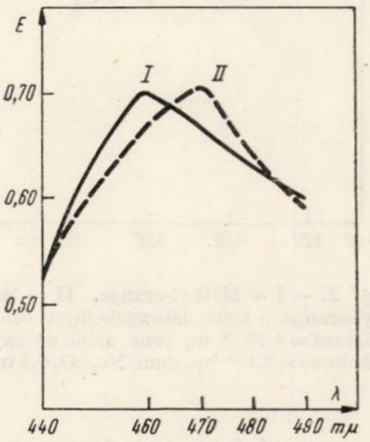


Fig. 5. — I = Acide glycocholique, II = Acide glycocholique + Acide laurique, conc. acide glycocolique = $= 2.10^{-2}$ m, conc. acide laurique = $= 3.10^{-3}$ m, dans Na_2CO_3 0,5 n.

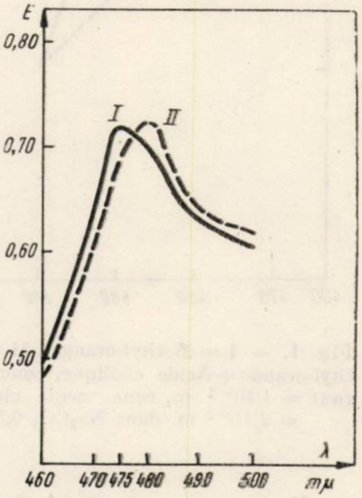


Fig. 6. — I = Acide taurocholique, II = Acide taurocholique + Acide laurique, conc. acide taurocholique = 2.10^{-2} m, conc. acide laurique = 3.10^{-3} m, dans Na_2CO_3 0,5 n.

On a observé d'autre part une diminution de l'extinction. Une diminution similaire a été observée par Cramer pour le spectre du méthyl-orange en présence des cyclodextrines.

En tenant compte du fait que les acides biliaires conjugués, glycocholique et taurocholique, présentent une faible absorption dans le visible (460—470 mμ) nous avons déterminé leurs spectres d'absorption en présence d'acides gras, en obtenant cette fois-ci le spectre du composant d'inclusion et non celui du composant inclus. Nous avons constaté, cette fois encore, un déplacement du maximum d'absorption, mais en sens inverse, c'est-à-dire vers des longueurs d'onde plus grandes, de 50 Å pour l'acide taurocholique et de 70 Å pour l'acide glycocholique. La valeur de l'extinction reste inaltérée (Fig. 5 et 6).

La diminution de l'extinction dans le cas du méthyl-orange peut être expliquée par le fait que ses molécules sont partiellement masquées par les molécules des acides biliaires qui les entourent.

Pour apporter une preuve à l'appui de l'hypothèse que le déplacement du maximum d'absorption est dû à la formation d'un composé d'insertion, nous avons étudié le spectre d'un autre colorant, la phénolphtaléine, qui du point de vue structural ne peut pas former des composés d'insertion avec les acides biliaires à cause de sa structure trop ramifiée. Nous avons constaté qu'en présence d'acides biliaires, le spectre de la phénolphtaléine reste inaltéré, ce qui prouve qu'entre les molécules dissoutes — le colorant et l'acide biliaire — il n'y a pas d'interactions qui puissent déterminer un déplacement du maximum d'absorption (fig. 7), c'est-à-dire qu'il n'y a pas formation d'un composé d'insertion en solution.

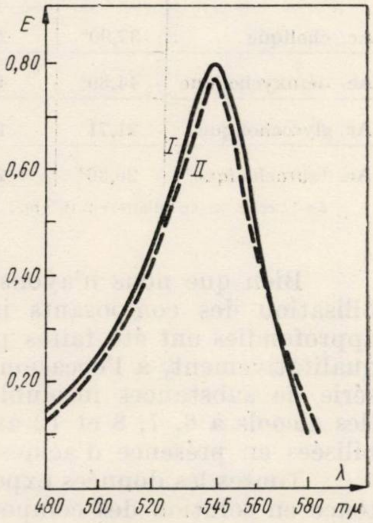


Fig. 7.— I = Phénolphtaléine, II = Phénolphtaléine + Acide désoxycholique, conc. colorant = 4.10^{-4} m, conc. acide désoxycholique = 2.10^{-3} m, dans Na_2CO_3 0,5 n.

Un autre moyen capable de donner des indications sur la formation des composés d'insertion en solution est la variation de l'activité optique des acides biliaires en présence d'acides gras (et même en présence d'autres substances organiques) comme conséquence de la formation des composés d'insertion.

Nous avons étudié les mélanges d'acides biliaires et autres substances (n-hexanol, n-octanol, acide laurique, acide palmitique) et nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 1.

L'examen des données consignées dans le tableau 1 montre que dans tous les cas on constate une diminution de la rotation spécifique initiale, phénomène en concordance avec les constatations faites par H. Schlenk dans le cas des cyclodextrines.

Tableau 1

Valeur de la rotation spécifique $[\alpha]^{D}_{20°} \pm 0{,}02°$

Acide biliaire	Substance ajoutée :				
	—	n. hexanol	n. octanol	ac. laurique	ac. palmitique
Ac. cholique	37,90°	29,18°	31,7°	34,56°	36,05°
Ac. désoxycholique	44,80°	42,30°	42,60°	43,00°	43,84°
Ac. glycocholique	21,71°	18,70°	20,30°	19,60°	21,23°
Ac. taurocholique	26,30°	23,60°	24,86°	25,25°	26,16°

$L=1$; conc. (acide biliaire)$=2.10^{-2}$ m. ; dans Na_2CO_3 0,5 n. ; rapp. molaire acide biliaire/composant inclus = 6/1

Bien que nous n'ayons pas effectué d'études spéciales sur la solubilisation des composants inclus par les sels biliaires (des recherches approfondies ont été faites par Verzar et Kuthy [4]) nous avons constaté qualitativement, à l'occasion des déterminations polarimétriques, qu'une série de substances insolubles dans des solutions aqueuses de Na_2CO_3 (les alcools à 6, 7, 8 et 12 atomes de carbone) sont complètement solubilisées en présence d'acides biliaires.

Toutes les données exposées dans la note présente confirment l'existence en solution des composés d'insertion formés par les acides ou sels biliaires (cholique, désoxycholique, glycocholique et taurocholique) avec des substances à longue chaîne (alcools ou acides) et avec des colorants à structure non ramifiée (méthyl-orange).

L'existence de ces composés en solution ayant pour principal résultat la solubilisation des composants inclus peut contribuer à l'élucidation du mécanisme de la résorption des acides gras dans l'organisme.

Revue Roumaine de Chimie. 10, 361–376 (1965)

BEITRÄGE ZUM PROBLEM DER ÄQUIVALENZPUNKTBESTIMMUNG. VII

ÜBER DIE PRÄZISION DER ÄQUIVALENZPUNKTBESTIMMUNG BEI DER PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN LINEAREN TITRATION MIT HILFE DER ANALYTISCHEN METHODE UND DER DER KLEINSTEN QUADRATE

C. LITEANU und D. CÖRMÖŞ

Chemische Fakultät, „Babeş-Bolyai" Universität
Cluj, Str. Arany Janoş Nr. 11

Eingegangen am 19. September 1964

Vorliegende Mitteilung befaßt sich mit der statistischen Bestimmungsmethode des Äquivalenzpunktes bei der physikalisch-chemischen linearen Titration. Zu diesem Zweck bestimmt man die Koeffizienten der Geradengleichung mit Hilfe des Verfahrens der kleinsten Quadrate; den Wert des Äquivalenzvolumens berechnet man analytisch. Das Präzisionsintervall des Äquivalenzpunktes berechnet man mit Hilfe der äußersten Geraden, welche die statistische Dispersionsbande in der Nähe der Geraden begrenzen. Die Titrationsgenauigkeit wird durch die Präzisionsintervallbreite des Äquivalenzpunktes charakterisiert. In unserer Mitteilung wird auf den Einfluß verschiedener Faktoren, wie: Punktierungsdichte der zwei Linien, Größe des durch die zwei Geraden gebildeten Winkels usw., auf das Präzisionsintervall hingewiesen.

In einer vorherigen Mitteilung [1] wurde eine neue Methode zur Berechnung des Äquivalenzpunktes bei der physikalisch-chemischen linearen Titration beschrieben. Die Methode besteht in der Berechnung der Koeffizienten der Geradengleichung $y = A_0 + A_1x$ (vor dem Äquivalenzpunkt) und $y = A_0 + A_1x$ (nach dem Äquivalenzpunkt) mit Hilfe des Verfahrens der kleinsten Quadrate und der Bestimmung des Schnittpunktes.

---

[1] C. Liteanu und D. Cörmöş, *Talanta,* **7**, 18 (1960).

Bei der Berechnung der Koeffizienten A_0, A_1, bzw. A_0 und A_1 aus den n Versuchswertepaaren von x und y schließt man statistisch die stark abweichenden Werte aus.[2]

Die Dispersion s^2 der experimentellen y-Werte, die um die wahrscheinlichste Gerade $y_c = A_0 + A_1x$ liegen, wird statistisch berechnet[3]

$$s^2 = \frac{\Sigma (y_c - y)^2}{n - 2} \tag{1}$$

und ist um so größer, je weniger empfindlich die benützten Apparate sind.

y_c in Formeln (1) sind die berechneten Werte der Ordonaten für verschiedene experimentelle x-Werte.

Die Standardabweichung s der y-Werte (für die Werte y_c) ist folgende

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma\,[(A_0 + A_1x) - y_c]^2}{n - 2}}. \tag{2}$$

Im Falle einer kleinen Zahl von Wertepaaren x, y ist

$$y = y_c \pm ts$$

wo t die Student-Veränderliche für $n - 2$ Freiheitsgrade im Falle einer bestimmten Wahrscheinlichkeit ($\alpha = 0{,}95$ oder $\alpha = 0{,}99$) ist. Die Tabellen geben die Werte dieser Veränderlichen.[4, 5, 6] Nach dem Äquivalenzpunkt wird die Student-Veränderliche mit t' bezeichnet, die Standardabweichung mit s'.

Die Wertepaare x und $(y_c + ts)$ so wie x und $(y_c - ts)$ ergeben zwei Geraden $y = A_0^* + A_1^*x$ und $y = A_0^{**} + A_1^{**}x$ zu beiden Seiten der wahrscheinlichsten Geraden $y = A_0 + A_1x$, welche die Streuungszone der Punkte (der y-Werte) für eine bestimmte Wahrscheinlichkeit begrenzen.

Die Streuungszone der Punkte (y-Werte) ist nach dem Äquivalenzpunkt (Gerade $y = A_0' + A_1'x$) auch von zwei parallelen Geraden begrenzt, die von den Wertepaaren x und $(y_c + t's')$ bzw. x und $(y_c - t's')$ bestimmt sind.

Um die Koeffizienten A_0^* und A_1^* der Geraden $y = A_0^* + A_0^*x$ – die von den Wertepaaren x und $(y_c + ts)$ bestimmt ist – zu berechnen, setzt man in die beiden mittels der Methode der kleinsten Quadrate abgeleiteten,[7] normalen Gleichungen (3) und (4)

$$nA_0 + A_1\Sigma x = \Sigma y \tag{3}$$

$$A_0\Sigma x + A_1\Sigma x^2 = \Sigma xy \tag{4}$$

---

[2] C. LITEANU und D. CÖRMÖŞ, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **27**, 9 (1961).

[3] V. V. NALIMOV, „Primenenie matematicheskoi statistiki pri analise veshchestva". Moskau, 1960, S. 261.

[4] I. V. DUNIN-BARKOVSKI, N. N. SMIRNOV, „Teoria veroiatnostei i matematicheskaja statistika v tekhnike". Moskau, 1955, S. 520.

[5] A. I. DLIN, „Statisticheskaja matematika v tekhnike". Moskau, 1951, S. 270.

[6] V. Y. JOUDEN, „Statistical Methods for Chemists". New York, 1955, S. 119.

[7] FORMAN S. ACTON, „Analysis of Straight-Line Data". New York, 1959, S. 10.

$y_c + ts = (A_0 + A_1x) + ts$ statt y und erhält

$$nA_0^* + A_1^*\Sigma x = \Sigma y = \Sigma(y_c + ts) = \Sigma(A_0 + A_1x + ts) = n(A_0 + ts) + A_1\Sigma x,$$

$$A_0^*\Sigma x + A_1^*\Sigma x^2 = \Sigma xy = \Sigma xy_c = \Sigma x(A_0 + A_1x + ts) = \Sigma x(A_0 + ts) + A_1\Sigma x^2$$

also

$$nA_0^* + A_1^*\Sigma x = n(A_0 + ts) + A_1\Sigma x,$$

$$A_0^*\Sigma x + A_1^*\Sigma x^2 = \Sigma x(A_0 + ts) + A_1\Sigma x^2.$$

Da aber

$$A_0^* = \frac{n(A_0 + ts) + A_1\Sigma x - A_1^*\Sigma x}{n} = \frac{\Sigma x(A_0 + ts) + A_1\Sigma x^2 - A_1^*\Sigma x^2}{\Sigma x},$$

erhält man

$$A_1[(\Sigma x)^2 - n\Sigma x^2] = A_1^*[(\Sigma x)^2 - n\Sigma x^2],$$

also

$$A_1^* = A_1.$$

Aus der Gleichung

$$nA_0^* + A_1^*\Sigma x = n(A_0 + ts) + A_1\Sigma x$$

erhält man

$$nA_0^* + A_1\Sigma x = n(A_0 + ts) + A_1\Sigma x,$$

also

$$A_0^* = A_0 + ts.$$

Die Gleichung der von den x und $(y_c + ts)$ Wertepaaren bestimmten Geraden ist folglich :

$$y = (A_0 + ts) + A_1x = A_0^* + A_1x.$$

Auf analoge Weise beweist man, daß die Wertepaare x und $[(y_c - ts)$ eine Gerade bestimmen, für die

$$A_1^{**} = A_1$$

und

$$A_0^{**} = A_0 - ts$$

also

$$y = (A_0 - ts) + A_1x = A_0^{**} + A_1x.$$

Folglich ist die Streuungszone der Punkte (y-Werte) um die Gerade $y = A_0 + A_1x$ für eine bestimmte Wahrscheinlichkeit bis zum Äquivalenzpunkt von den Parallelen $(A_1 = A_1^* = A_1^{**})$

$$y = (A_0 + ts) + A_1x = A_9^* + A_1x$$

und

$$y = (A_0 - ts) + A_1x = A_0^{**} + A_1x$$

begrenzt, s ist die Standardabweichung der y-Werte von der Geraden

$y = A_0 + A_1x$ und wird anhand der Formel (2) berechnet, wo n die Zahl der Wertepaare x, y vor dem Äquivalenzpunkt ist.

Für die von den parallelen Geraden $y = A_0^* + A_1x$ und $y = A_0^{**} + A_1x$ begrenzte Streuungszone um die durchschnittliche Gerade $y = A_0 + A_1x$ schlagen wir die Benennung der Dispersionsbande der y-Werte vor.

Vom statistischen Standpunkt aus gesehen ist die Breite im absoluten Wert von der Differenz $|A_0^* - A_0^{**}| = 2\,ts$ bestimmt.

Nach dem Äquivalenzpunkt wird die Dispersionsbande von den Parallelen $(A_1' = A_1'^{*} = A_1'^{**})$

$$y = (A_0' + t's') + A_1'x = A_0'^{*} + A_1'x$$

und

$$y = (A_0' - t's') + A_1'x = A_0'^{**} + A'_1x$$

begrenzt, wo s' die Standardabweichung der Punkte (y-Werte) von der Geraden $y = A_9' + A_1'x$ ist, und nach Formel (2) berechnet wird wobei man die n Wertepaare x, y nach dem Äquivalenzpunkt benützt.

Die statistische Breite der Dispersionsbande im absoluten Wert nach dem Äquivalenzpunkt ist von der Differenz $|A_0'^{*} - A_0'^{**}| = 2\cdot t's'$ gegeben.

Der Äquivalenzpunkt wird analytisch mit Hilfe der Gleichungen

$$y = A_0 + A_1x,$$

$$y = A_0' + A_1'x$$

bestimmt, wenn man $A_0 + A_1x = A_0' + A_1'x$ setzt, also

$$x = \frac{A_0 - A_0'}{A_1' - A_1} = V_e \tag{5}$$

und befindet sich in einem Intervall dessen Grenzen einerseits vom Schnittpunkt der Geraden

$$y = A_0^* + A_1x$$

und

$$y = A_0'^{**} + A_1'x$$

anderseits vom Schnittpunkt der Geraden

$$y = A_0^{**} + A_1x$$

und

$$y = A_0'^{*} + A'_1x$$

bestimmt sind, wie aus Abbildung 1 ersichtlich ist.

Folglich befindet sich das Äquivalenzvolumen V_e zwischen

$$V_i' = \frac{A_0^* - A_0'^{**}}{A_1' - A_1} \tag{6}$$

und

$$V_i'' = \frac{A_0^{**} - A_0'^{*}}{A_1' - A_1}\,. \tag{7}$$

Folglich ist die Größe des Intervalls in dem sich V_e befindet

$$|V_i' - V_i''| = \frac{A_0^{*} - A_1^{\prime **} - A_0^{**} + A_0^{\prime *}}{A_1' - A_1} = \frac{2ts + 2t's'}{A_1' - A_1} = \frac{2\,(ts + t's')}{A_1' - A_1} \quad (8)$$

$|V_i - V_i''| = |V_i - V_i'| = \dfrac{t's' + t's'}{A_1' - A_1}$, so daß das Endresultat folgendermaßen geschrieben wird:

$$V_e = V_i \pm |V_i - V_i'|\ \text{ml.}$$

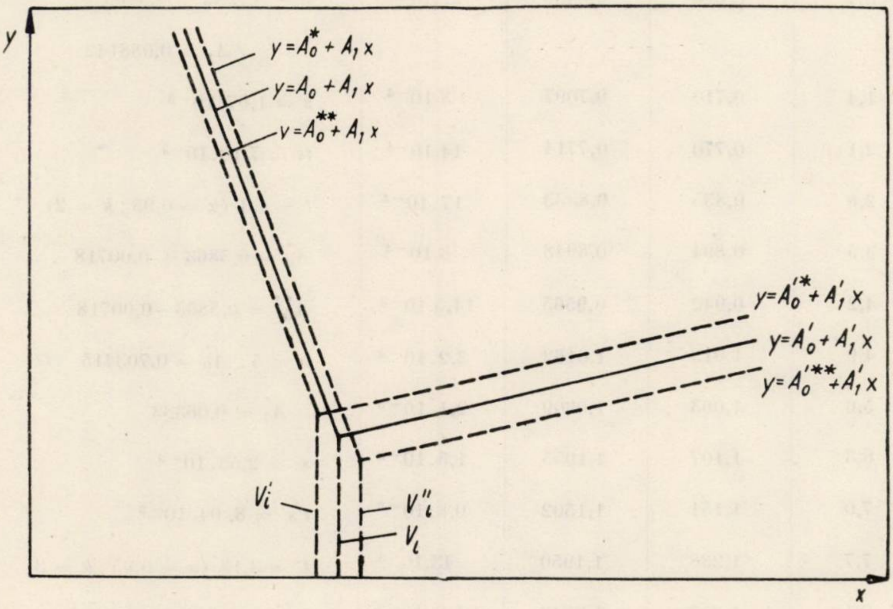


Abb. 1 — Die Dispersionsbanden und das Präzisionsintervall $V_i'' - V_i'$ vom Äquivalenzvolumen V_e.

Wir schlagen vor $|V_i' - V_i''|$ als Präzisionsintervall des Äquivalenzpunktes V_e zu nennen, dessen Wert von der statistischen Breite der beiden Dispersionsbanden und dem Winkel α zwischen den beiden Geraden abhängt.

Den Winkel γ kann man mit Hilfe der Formel

$$\operatorname{tg} \gamma = \frac{A_1 - A_1'}{1 + A_1 A_1'} \quad (9)$$

berechnen.

Tabelle 1

Konduktometrische Titration von 5 ml 0,1 n J_2-Lösung + 30 ml Wasser mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$. V_e = 4,35 ml [8]

$Na_2S_2O_3$ ml x	$\frac{1000-a}{a}$ y	y_c	$\vert y_c - y \vert$ z_k	Ergebnisse
1	2	3	4	5
0,7	0,626	0,6480	$22,10^{-3}$	$n = 4\,;\ A_0 = 0{,}5863$
				$A_1 = 0{,}088142$
1,4	0,710	0,7097	3.10^{-4}	$s = 1{,}67.10^{-3}$
2,1	0,770	0,7714	14.10^{-4}	$ts = 7{,}18.10^{-3}$
2,8	0,835	0,8333	17.10^{-4}	$t = 4{,}3\ (\alpha = 0{,}95\,;\ k = 2)$
3,5	0,894	0,8948	8.10^{-4}	$A_0^{*} = 0{,}5863 + 0{,}00718$
4,2	0,942	0,9565	$14,5.10^{-3}$	$A_0^{**} = 0{,}5863 - 0{,}00718$
4,9	1,013	1,0162	$3,2.10^{-3}$	$n = 5\,;\ A_0' = 0{,}703415$
5,6	1,063	1,0609	$2,1.10^{-3}$	$A_1' = 0{,}06383$
6,3	1,107	1,1055	$1,5.10^{-3}$	$s' = 2{,}53.10^{-3}$
7,0	1,151	1,1502	$0,8.10^{-3}$	$t's' = 8{,}\,04.10^{-3}$
7,7	1,238	1,1950	$43,10^{-3}$	$t' = 3{,}18\ (\alpha = 0{,}95\,;\ k = 3)$
9,1	1,283	1,2843	$1,3.10^{-3}$	$A_0'^{*} = 0{,}703415 + 0{,}00804$
				$A_0'^{**} = 0{,}703415 - 0{,}00804$

Anhand der experimentellen Daten aus Tabelle 1 wurden der V_i-Wert und das Präzisionsintervall $| V_i' - V_i'' |$ berechnet.

Aus der graphischen Darstellung im genügend großen Maßstabe sieht man, daß die Wertepaare (0,7, 0,626) und (4,2, 0,942) vor dem Äquivalenzpunkt und die Wertepaare (7,7, 1,238) nach dem Äquivalenzpunkt merklich von der Geraden entfernt sind, man vermutet also, daß sie mit einem groben Fehler belastet sind (Abb. 2). Mit Hilfe des statistischen Kriteriums *t* der Ausscheidung der zweifelhaften Wertepaare [3] berechnet man $|\bar{z} - z_d|_{\text{zulässig}}$ für eine bestimmte, gewählte Wahrscheinlichkeit und man bestimmt die Größe der Dispersion s:

---

[8] D. Ceauşescu, *Studii şi Cercetări Şt. Chim., Baza Cercetări Şt., Timişoara*, **3**, 94 (1956)

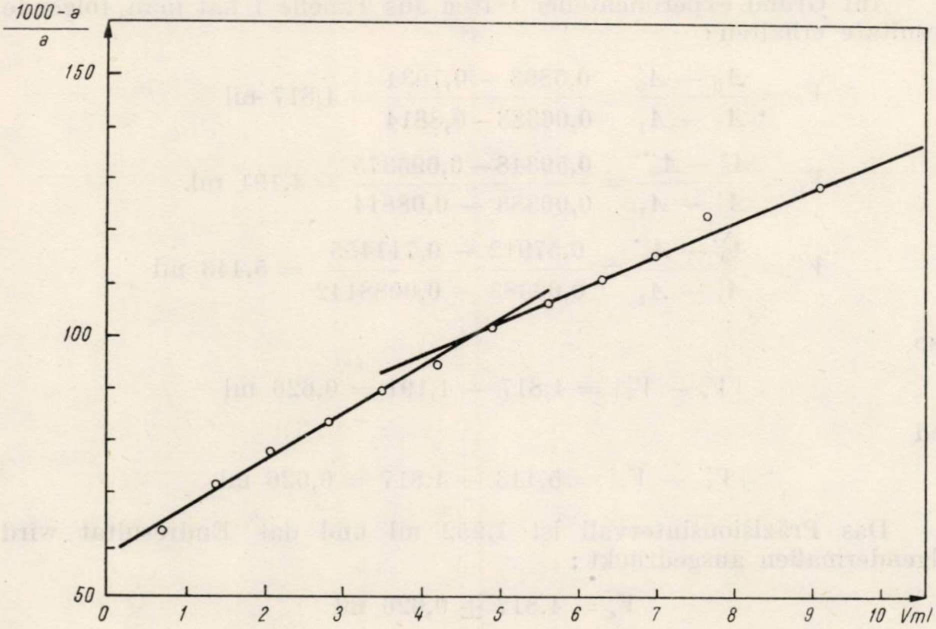


Abb. 2 – Konduktometrische Titration von 5 ml 0,1 n J_2-Lösung + 30 ml Wasser mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$.[8] $V_e = 4{,}35$ ml.

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma(\bar{z} - z_k)^2}{n-1}}; \tag{10}$$

man berechnet endlich die maximale zulässige Abweichung mit Hilfe der Formel:

$$|\bar{z} - z_d|_{\text{zulässig}} = ts\sqrt{\frac{n+1}{n}}, \tag{11}$$

wo z_d der zweifelhafte Wert, zum Beispiel $y_e - y = z_k = 22 \cdot 10^{-3}$ aus Tabelle 1, Spalte 4, und n die Zahl der richtigen, bei der Auswertung gebrauchten Werte ist.

Wenn $|\bar{z} - z_d| > |\bar{z} - z_d|_{\text{zulässig}}$ ist, wird das Wertepaar ausgeschieden, im entgegengesetzten Falle wird es behalten und zur Berechnung der Koeffizienten der Gleichung der entsprechenden Geraden gebraucht. Die Wertepaare vor dem Äquivalenzpunkt (0,7, 0,626) und (4,2, 0,942) sind also wirklich zweifelhaft, weil $|\bar{z}-z_d| = 21 \cdot 10^{-3}$ bzw. $|\bar{z} - z_d| = 13{,}5 \cdot 10^{-3}$, also viel größer als $|\bar{z} - z_d|_{\text{zulässig}} = 2{,}21 \cdot 10^{-3}$ ist; gleichfalls wird Wertepaar (7,7, 1,238) nach dem Äquivalenzpunkt ausgeschieden, da $|\bar{z} - z_d| = 41{,}2 \cdot 10^{-3} > 2{,}54 \cdot 10^{-3} = |\bar{z} - z_d|_{\text{zulässig}}$.

Auf Grund experimenteller Daten aus Tabelle 1 hat man folgende Resultate erhalten:

$$V_e = \frac{A_0 - A_0'}{A_1' - A_1} = \frac{0{,}5863 - 0{,}7034}{0{,}06383 - 0{,}8814} = 4{,}817 \text{ ml}$$

$$V_i' = \frac{A_0^{*} - A_0^{'**}}{A_1' - A_1} = \frac{0{,}59348 - 0{,}695375}{0{,}06383 - 0{,}08814} = 4{,}191 \text{ ml}$$

$$V_i'' = \frac{A_0^{**} - A_0^{'*}}{A_1' - A_1} = \frac{0{,}57912 - 0{,}711455}{0{,}06383 - 0{,}0088142} = 5{,}443 \text{ ml}$$

also

$$|V_e - V_i'| = 4{,}817 - 4{,}191 = 0{,}626 \text{ ml}$$

und

$$|V_i'' - V_e| = 5{,}443 - 4{,}817 = 0{,}626 \text{ ml}$$

Das Präzisionsintervall ist 1,252 ml und das Endresultat wird folgendermaßen ausgedrückt:

$$V_e = 4{,}817 \pm 0{,}626 \text{ ml}$$

Weiter wird der Einfluß der Dichte der Punktierung beider Geraden wie auch der Verdünnung auf die Bestimmungspräzision des Äquivalenzpunktes — also auf Intervall $|V_i' - V_i''|$ in welchem sich V_e befindet — diskutiert.

A. EINFLUSS DER DICHTE DER PUNKTIERUNG

Je mehr Punkte (Wertepaare) zur Bestimmung der Koeffizienten der Gleichung beider Geraden benutzt werden, um so kleiner wird der Wert der aleatorischen Veränderlichen der gewählten Wahrscheinlichkeit α, folglich verengt sich das Präzisionsintervall, in welchem sich V_e befindet, wie es aus der Gleichung (8) hervorgeht; das heißt, die Genauigkeit, mit welcher der Äquivalenzpunkt bestimmt wird, steigt mit der Zahl der Zusätze des Reagens vor und nach dem Endpunkt.

Aus der Abbildung der Abhängigkeit der Werte der aleatorischen Veränderlichen t in Funktion der Zahl der die Gerade bestimmenden Wertepaare, für eine bestimmte Wahrscheinlichkeit α (Abb. 3), ersieht man, daß der Wert der aleatorischen Veränderlichen t mit dem Vermehren der Punkte auf der Gerade rasch sinkt, man gewinnt aber nicht viel, was die Präzision anbelangt, wenn man mit großer Zahl der Punkte (über 8) arbeitet. Bei Gebrauch einer niedrigen Zahl der Punkte (3–4) ist aber die Präzision klein oder sehr klein.

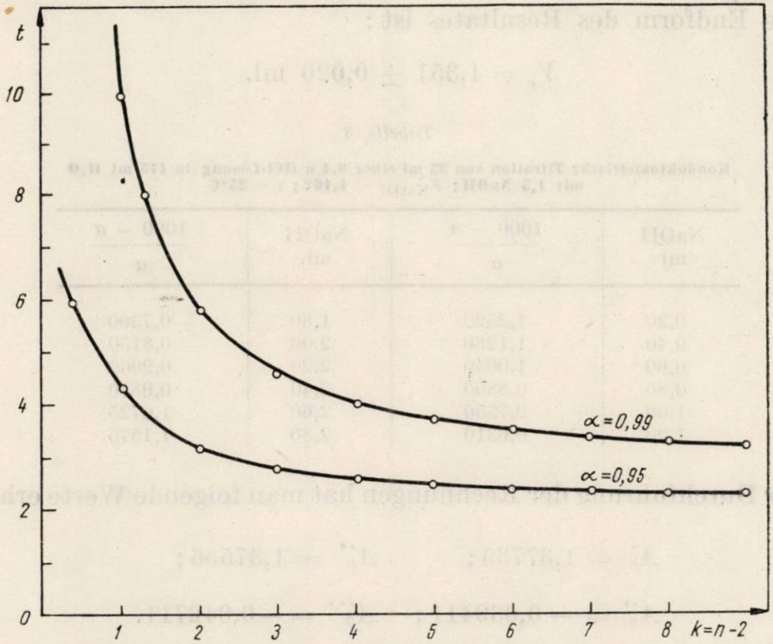


Abb. 3 – Die Abhängigkeit der Werte der aleatorischen Veränderlichen t in Funktion der Zahl der die Gerade bestimmenden Wertepaare, für zwei bestimmte Wahrscheinlichkeiten α.

Als Beispiel des Einflusses der Dichte der Punkte auf die Genauigkeit der Äquivalenzpunktbestimmung dienen folgende Titrationen:

Tabelle 2

Konduktometrische Titration von 25 ml einer 0,1 n HCl-Lösung in 175 ml H_2O mit 1,5 n NaOH; $F_{\text{NaOH}} = 1{,}1062$, $t = 25°C$

NaOH ml	$\frac{1000 - a}{a}$	NaOH ml	$\frac{1000 - a}{a}$
0,40	1,1225	2,00	0,8232
0,80	0,8870	2,40	0,9980
1,20	0,6500	2,80	1,1665

Die Daten dieser Titration hat man wie die in Tabelle 1 verarbeitet; und folgendes erhalten:

$$A_0^{*} = 1{,}37256\,; \quad A_0^{**} = 1{,}34776$$
$$A'^{*}_0 = 0{,}01039\,; \quad A_0'^{**} = -\,0{,}01773$$

Mit Hilfe der Gleichungen (5), (6), (7) und durch Einsetzen der neuen Koeffizienten werden V_i, V_i' und V_i'', wie auch der Wert des Präzisionsintervalls $| V_i' - V_i'' |$ berechnet (Tabelle 5, Spalte 3, Zeilen 8, 9, 10 und 11).

Die Endform des Resultates ist:

$$V_e = 1{,}351 \pm 0{,}026 \text{ ml.}$$

Tabelle 3

Konduktometrische Titration von 25 ml einer 0,1 n HCl-Lösung in 175 ml H_2O mit 1,5 NaOH; F_{NaOH} = 1,162; t = 25°C

NaOH ml	$\frac{1000 - a}{a}$	NaOH ml	$\frac{1000 - a}{a}$
0,20	1,2520	1,80	0,7300
0,40	1,1280	2,00	0,8150
0,60	1,0040	2,20	0,9000
0,80	0,8800	2,40	0,9870
1,00	0,7550	2,60	1,0725
1,20	0,6310	2,80	1,1575

Nach der Durchführung der Rechnungen hat man folgende Werte erhalten:

$$A_0^{*} = 1{,}37735; \quad A_0^{**} = 1{,}37556;$$

$$A_0'^{*} = -0{,}039411; \quad A_0'^{**} = -0{,}042711.$$

Die auf analoge Weise berechneten Werte V_i, V_i', V_i'' und das Präzisionsintervall sind in Tabelle 5, Spalte 4, Zeilen 8, 9, 10 und 11 angegeben.

Die Endform des Resultates ist:

$$V_e = 1{,}351 \pm 0{,}0003 \text{ ml}$$

Tabelle 4

Konduktometrische Titration von 25 ml einer 0,1 n HCl-Lösung in 175 ml H_2O mit 1,5 n NaOH, F_{NaOH} = 1,062, t = 25°C

NaOH ml	$\frac{1000 - a}{a}$	NaOH ml	$\frac{1000 - a}{a}$
0,05	1,3500	1,60	0,6450
0,15	1,2880	1,75	0,7130
0,30	1,1930	1,90	0,7830
0,45	1,0985	2,05	0,8520
0,60	1,0202	2,20	0,9230
0,75	0,9085	2,35	0,9920
0,90	0,8150	2,50	1,0600
1,05	0,7200	2,65	1,1275
1,20	0,6265	2,80	1,1960

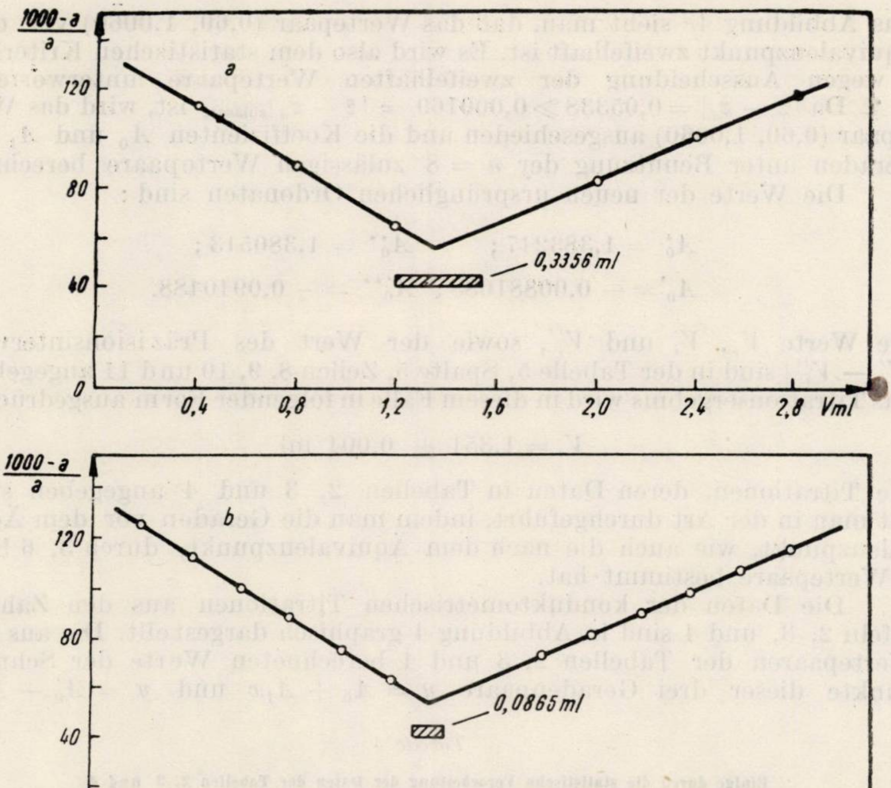


Abb. 4 – Konduktometrische Titration von 25 ml 0,1 n HCl-Lösung + 175 ml Wasser mit 1,5 n NaOH-Lösung.
a, mit drei Wertepaaren ; *b*, mit sechs Wertepaaren ; *c*, mit neun Wertepaaren.

Aus Abbildung 4*c* sieht man, daß das Wertepaar (0,60, 1,0060) vor dem Äquivalenzpunkt zweifelhaft ist. Es wird also dem statistischen Kriterium t wegen Ausscheidung der zweifelhaften Wertepaare unterworfen. [2]

Da $|\bar{z} - z_d| = 0{,}05338 \gg 0{,}000169 = |\bar{z} - z_d|_{\text{zulässig}}$ ist, wird das Wertepaar (0,60, 1,0060) ausgeschieden und die Koeffizienten A_0 und A_1 der Geraden unter Benützung der $n = 8$ zulässigen Wertepaare berechnet.

Die Werte der neuen ursprünglichen Ordonaten sind :

$$A_0^{\star} = 1{,}383247\,; \qquad A_0^{\star\star} = 1{,}380513\,;$$

$$A_0^{\prime\star} = -\,0{,}00881688\,; \quad A_0^{\prime\star\star} = -\,0{,}0940488.$$

Die Werte V_i, V_i' und V_i'', sowie der Wert des Präzisionsintervalls $|V_i' - V_i''|$ sind in der Tabelle 5, Spalte 5, Zeilen 8, 9, 10 und 11 angegeben. Das Titrationsergebnis wird in diesem Falle in folgender Form ausgedrückt :

$$V_e = 1{,}351 \pm 0{,}004 \text{ ml}$$

Die Titrationen, deren Daten in Tabellen 2, 3 und 4 angegeben sind, hat man in der Art durchgeführt, indem man die Geraden vor dem Äquivalenzpunkt, wie auch die nach dem Äquivalenzpunkt, durch 3, 6 bzw. 9 Wertepaare bestimmt hat.

Die Daten der konduktometrischen Titrationen aus den Zahlentafeln 2, 3, und 4 sind in Abbildung 4 graphisch dargestellt. Die aus den Wertepaaren der Tabellen 2, 3 und 4 berechneten Werte der Schnittpunkte dieser drei Geradenpaare $y = A_0 + A_1x$ und $y = A_0' + A_1'x$, deren Gleichungen man mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt hat, sowie die Präzisionsintervalle, in denen sich die Äquivalenzpunkte (Schnittpunkte) befinden, sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

Einige durch die statistische Verarbeitung der Daten der Tabellen 2, 3 und 4 erhaltene Ergebnisse

Nr.	Größen	Titrationen		
		II	III	IV
1	2	3	4	5
1	n	3	6	8
2	s	$9{,}75.10^{-4}$	$3{,}22.10^{-4}$	$5{,}58.10^{-4}$
3	n	3	6	9
4	s'	$1{,}11.10^{-3}$	$5{,}94.10^{-4}$	$1{,}24.10^{-4}$
5	ts	$1{,}24.10^{-2}$	$9{,}24.10^{-4}$	$13{,}70.10^{-4}$
6	$t's'$	$1{,}41.10^{-2}$	$1{,}65.10^{-3}$	$2{,}94.10^{-3}$
7	γ	≈125°	≈125°	≈125°
8	V_e(ml)	1,351	1,351	1,351
9	V_i' (ml)	1,377	1,353	1,355
10	V_i'' (ml)	1,325	1,348	1,348
11	$\lvert V_i' - V_i'' \rvert$(ml)	0,052	0,0014	0,007

Aus Abbildung 4 sieht man, daß das Präzisionsintervall, in welchem sich das Äquivalenzvolumen V_e befindet, mit Abnehmen der Zahl der experimentell bestimmten Punkte stark abnimmt. Der Wert des Präzisionsintervalles ist von dem bestimmten Winkel, den Werten s und s' und der aleatorischen Veränderlichen t abhängig.

B. EINFLUSS DES VON DEN BEIDEN GERADEN GEBILDETEN WINKELS AUF DIE GENAUIGKEIT DES RESULTATS

Ein anderer Faktor, welcher die Breite des Intervalls, in welchem sich der Wert des Äquivalenzvolumens V_e bei einer linearen Titration befindet, also die Genauigkeit, mit welcher der Äquivalenzpunkt der betreffenden linearen Titration bestimmt wird, beeinflußt, ist auch die Größe des Winkels, welchen die zwei sich durchschneidenden Geraden bilden, wie es aus der Formel (8) hervorgeht.

Der von den beiden Geraden geschlossene Winkel wird mit Hilfe der Formel 9 berechnet, wo A_1 und A_1 bekannt sind und der Wert des Winkels in trigonometrischen Tabellen gegeben ist. Als Beispiel werden folgende konduktometrische Titrationen angeführt, in welchen der Winkel bei Gebrauch von derselben Menge der Säure mit der Verdünnung wächst, wie es aus Abbildung 5 ersichtlich ist.

Tabelle 6

Konduktometrische Titrationen von 25 ml einer 0,1 n HCl-Lösung in 96 ml H_2O mit 0,1 n NaOH; $R = 40\,\Omega$; $t = 25°C$

NaOH ml	$\lambda \cdot 10^4$	NaOH ml	$\lambda \cdot 10^4$
0,5	112,8533	4,0	56,7663
1,0	102,5571	4,5	63,3531
1,5	92,2500	5,0	69,7809
2,0	81,9100	5,5	76,2131
2,5	71,6400	6,0	83,0056
3,0	61,1720	6,5	89,4707

Nach Verarbeitung der Daten aus Tabelle 6 in gleicher Weise wie deren der Tabelle 1, erhält man:

$$A_0^{*} = 123{,}3614\,; \qquad A_0^{**} = 123{,}0656\,;$$

$$A_0'^{*} = 4{,}7213\,; \qquad A'^{**}_{0} = 4{,}1273\,;$$

die Werte V_i, V_i', V_i'' und das Präzisionsintervall $|V_i' - V_i''|$ sind in Tabelle 9, Spalte 3, Zeilen 8, 9, 10 und 11 angegeben.

Die Endform des Resultates ist:

$$V_e = 3{,}512 \pm 0{,}013 \text{ ml.}$$

Tabelle 7

Konduktometrische Titration von 4 ml einer 0,1 n HCl-Lösung in 196 ml H_2O mit 0,1 n NaOH; $R = 40\ \Omega$; $t = 25°C$

NaOH ml	λ	NaOH ml	λ
0,5	66,9480	4,0	41,9159
1,0	62,1944	4,5	45,1178
1,5	57,3016	5,0	48,6875
2,0	52,7099	5,5	52,2309
2,5	48,1991	6,0	55,8991
3,1	42,6723	6,5	59,1540

Auf Grund der Daten aus Tabelle 7 hat man folgende Koeffizienten berechnet:

$$A_0^* = 71{,}8486\,; \qquad A_0^{**} = 71{,}1206\,;$$

$$A_0'^{*} = 14{,}2635\,; \qquad A_0'^{**} = 13{,}4915\,;$$

die Werte von V_e, V_i', V_i'' und das Präzisionsintervall $| V_i' - V_i'' |$ sind in Tabelle 9, Spalte 4, Zeilen 8, 9, 10 und 11 angegeben. Das Titrationsergebnis wird folgendermaßen ausgedrückt:

$$V_e = 3{,}533 \pm 0{,}046 \text{ ml.}$$

Tabelle 8

Konduktometrische Titration von 4 ml einer 0,1 n HCl-Lösung in 296 ml H_2O mit 0,1 n NaOH; $R = 320\ \Omega$; $t = 25°C$

NaOH ml	$\lambda \cdot 10^4$	NaOH ml	$\lambda \cdot 10^4$
0,5	36,0761	4,0	18,0813
1,0	32,5129	4,5	20,2046
1,5	28,9249	5,0	22,7649
2,0	25,6870	5,5	24,8666
2,5	22,5295	6,0	28,0979
3,0	19,3976	6,5	30,5541

Die neuen Werte der ursprünglichen Ordonaten sind:

$$A_0^* = 39{,}85506\,; \qquad A_0^{**} = 38{,}53706\,;$$

$$A_0'^{*} = 1{,}46324\,; \qquad A_0'^{**} = -\,3{,}24724\,;$$

die Werte von V_e, V_i', V_i'' und das entsprechende Präzisionsintervall sind in Tabelle 9, Spalte 5, Zeilen 8, 9, 10 und 11 angegeben.

Das Resultat der Titration wird folgendermaßen ausgedrückt:

$$V_e = 3{,}547 \pm 0{,}132 \text{ ml.}$$

Bei den in den Tabellen 6, 7, 8 angeführten Titrationsdaten hat man zur Berechnung der Koeffizienten der beiden Geraden, mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate, jedesmal sechs Wertepaare verwendet.

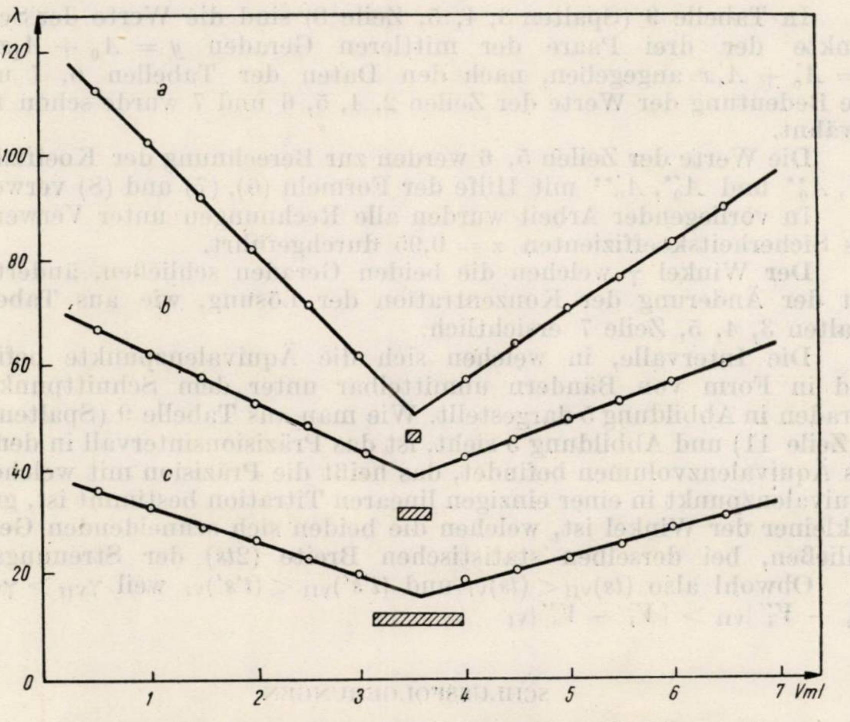


Abb. 5 – Konduktometrische Titration von 0,1 n HCl-Lösung mit 0,1 n NaOH-Lösung.
a, 4 ml 0,1 n HCl-Lösung + 96 ml Wasser ; *b*, 4 ml 0,1 n HCl-Lösung + 196 ml Wasser ; *c*, 4 ml 0,1 n HCl-Lösung + 296 ml Wasser.

Tabelle 9

Einige durch die statistische Verarbeitung der Daten der Tabellen 6, 7 und 8 erhaltenen Ergebnisse

Nr.	Größen	Titrationen		
		V	VI	VII
1	2	3	4	5
1	n	6	6	6
2	s	$5{,}32.10^{-2}$	$2{,}37.10^{-1}$	$1{,}31.10^{-1}$
3	n	6	6	6
4	s'	$1{,}07.10^{-1}$	$3{,}21.10^{-1}$	$1{,}39.10^{-1}$
5	ts	$1{,}48.10^{-1}$	$6{,}59.10^{-1}$	$3{,}64.10^{-1}$
6	$t's'$	$2{,}97.10^{-1}$	$8{,}92.10^{-1}$	$3{,}86.01^{-1}$
7	γ	6°44′	14°16′	19°46′
8	V_e(ml)	3,521	3,533	3,547
9	V_i' (ml)	3,534	3,579	3,680
10	V_i'' (ml)	3,508	3,487	3,415
11	$\vert V_i' - V_i'' \vert$(ml)	0,026	0,092	0,265

In Tabelle 9 (Spalten 3, 4, 5, Zeile 8) sind die Werte der Schnittpunkte der drei Paare der mittleren Geraden $y = A_0 + A_1x$ und $y = A_0' + A_1'x$ angegeben, nach den Daten der Tabellen 6, 7 und 8. Die Bedeutung der Werte der Zeilen 2, 4, 5, 6 und 7 wurde schon früher erwähnt.

Die Werte der Zeilen 5, 6 werden zur Berechnung der Koeffizienten A_0^*, A_0^{**} und $A_0'^*, A_0'^{**}$ mit Hilfe der Formeln (6), (7) und (8) verwendet.

In vorliegender Arbeit wurden alle Rechnungen unter Verwendung des Sicherheitskoeffizienten $\alpha = 0{,}95$ durchgeführt.

Der Winkel γ welchen die beiden Geraden schließen, ändert sich mit der Änderung der Konzentration der Lösung, wie aus Tabelle 9, Spalten 3, 4, 5, Zeile 7 ersichtlich.

Die Intervalle, in welchen sich die Äquivalenzpunkte befinden, sind in Form von Bändern unmittelbar unter dem Schnittpunkt der Geraden in Abbildung 5 dargestellt. Wie man aus Tabelle 9 (Spalten 3, 4, 5, Zeile 11) und Abbildung 5 sieht, ist das Präzisionsintervall in dem sich das Äquivalenzvolumen befindet, das heißt die Präzision mit welcher der Äquivalenzpunkt in einer einzigen linearen Titration bestimmt ist, größer, je kleiner der Winkel ist, welchen die beiden sich schneidenden Geraden schließen, bei derselben statistischen Breite ($2ts$) der Streuungszone.

Obwohl also $(ts)_{\mathrm{VII}} < (ts)_{\mathrm{VI}}$ und $(t's')_{\mathrm{VII}} < (t's')_{\mathrm{VI}}$ weil $\gamma_{\mathrm{VII}} > \gamma_{\mathrm{VI}}$, ist $| V_i' - V_i'' |_{\mathrm{VII}} > | V_i' - V_i'' |_{\mathrm{VI}}$

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Genauigkeit, mit welcher der Äquivalenzpunkt einer einzigen physikalischen und chemischen (konduktometrischen, amperemetrischen, thermometrischen, usw.) linearen Titration bestimmt ist, hängt von folgenden Faktoren ab:

a. von der statistischen Breite der beiden Streuungszonen $2ts$ bzw. $2t's'$, die von der

1. Empfindlichkeit der gebrauchten Apparatur,
2. Dichte der Punkte der beiden Linien, abhängen;

b. von dem von beiden Geraden geschlossenen Winkel.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 377–382 (1965)

LA RADIOLYSE DE L'ACÉTYLÈNE EN SOLUTION. II

L'ACTION DES RADIATIONS γ SUR LA SOLUTION AQUEUSE DE L'ACÉTYLÈNE ; L'INFLUENCE DES IONS ÉTRANGERS

MARIA FITI

Institut de Physique Atomique, Bucarest

Reçu le 21 octobre 1964

On a étudié l'action des radiations γ du Co^{60} sur la solution aqueuse de l'acétylène en présence des ions étrangers : Fe^{2+}, Cu^{+}, NO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-. Des résultats nouveaux pour la variation du rendement radiochimique du glyoxal et des polymères en fonction de l'intensité de la dose, de la concentration des ions étrangers et du p_H, ont été trouvés. On a trouvé également de nouvelles particularités du comportement des ions métalliques dans les processus radiolytiques, aux doses de $0{,}65 \cdot 10^{19}-2{,}2 \cdot 10^{19}$ eV/ml.h. Les résultats obtenus montrent un caractère très complexe du mécanisme de l'action des ions étrangers dans les processus radiolytiques, qui dépend de la dose d'irradiation et aussi de la concentration des ions utilisés.

INTRODUCTION

On a étudié, dans ce travail, l'influence des ions étrangers afin de contribuer à l'étude des processus qui ont lieu dans la radiolyse de la solution aqueuse d'acétylène.

Cette étude, commencée par P. G. Clay et ses collaborateurs [1] en 1959, a été continué par nous [2] dans les conditions d'irradiation plus intense.

On a identifié comme produits principaux de la radiolyse, outre le glyoxal et les peroxydes, des produits de polymérisation.

On a étudié l'influence de la dose de l'irradiation et du p_H et on a constaté une grande complexité des phénomènes, ce qui exige de continuer l'étude de ce système.

---

[1] P. G. Clay, G. R. A. Johnson et J. Weiss, *J. Phys. Chem.* **63**, 862 (1959).

[2] M. Fiti, *Rev. Roumaine Chim.* **9**, 451 (1964).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les solutions aqueuses saturées en acétylène ont été preparées en utilisant de l'eau tridistillée en quartz et de l'acétylène bien purifié par les méthodes connues.

Pour l'analyse des produits de radiolyse, nous avons utilisé les méthodes du travail antérieur [2] et pour l'irradiation le même dispositif permettant l'irradiation simultanée à quatre intensités de la dose.

Les ions étrangers ont été utilisés afin de sensibiliser les processus radiolytiques, d'une part, et pour étudier les réactions de ces ions avec les produits intermédiaires et les radicaux, d'autre part, en contribuant de cette manière à l'explication du mécanisme de la radiolyse.

Les premières expériences ont porté sur les solutions aqueuses d'acétylène qui contenaient les acides H_2SO_4, HCl et HNO_3.

En ce qui concerne le rendement radiochimique du glyoxal noté par G_{gl}, et des polymères, noté par G_p, les résultats obtenus ont montré, qu'il n'existe aucune différence dans la limite des erreurs expérimentales entre le comportement des solutions qui contiennent une même concentration de H_2SO_4 ou de HCl.

L'augmentation de la concentration de l'acide produit une augmentation de la quantité des polymères accompaniée d'une diminution de la quantité de glyoxal. Ce phénomène a été déjà discuté dans le travail précédent [2] à l'occasion de l'étude de l'influence du p_H sur les processus radiolytiques.

Des résultats tout à fait différents sont obtenus dans les expériences sur les solutions contenant de l'HNO_3, accepteur typique de radicaux, qui a produit une inhibition presque totale de l'oxydation et de la polymérisation radiolytique.

En dehors de l'action des radiations, dans ces solutions, l'HNO_3, lui-même, a produit l'oxydation de l'acétylène avec la formation des produits carbonyliques. Cet effet a été vérifié en analysant les produits carbonyliques dans des solutions irradiées et non irradiées. Dans la limite des erreurs expérimentales, on a trouvé que les produits carbonyliques se forment seulement sous l'action oxydante de l'acide azotique, car l'oxydation radiolytique de l'acétylène ne se produit pas.

Ces résultats confirment, une fois de plus, le fait que les radicaux provenant de la radiolyse de l'eau ont un rôle décisif dans les processus radiolytiques en solutions aqueuses.

Ces expériences ont établi l'influence des anions SO_4^{2-}, Cl^- et HNO_3 sur le système, donc la possibilité de séparer leurs effets de ceux qui sont déterminés par les cations à eux associés, dans les sels utilisés. On a donc utilisé, comme des ions étrangers, les cations métalliques Fe^{2+}, Cu^+, Hg^{2+}, sous forme de sulfates et de chlorures.

La littérature de spécialité comprend beaucoup de travaux qui relèvent l'action catalytique des différents ions métalliques sur les réactions radiolytiques.

Ce phénomène a été beaucoup étudié quant au rôle des ions Fe^{3+} sur l'oxydation radiolytique du benzène en solution aqueuse, dont le résultat est la formation du phénol. [3,4,5]

Étudiant l'influence des ions Fe^{2+} sur la radiolyse de la solution aqueuse d'acétylène, P. G. Clay et ses collaborateurs ont trouvé que, dans une concentration de 10^{-3} M environ, les ions Fe^{2+} ont une action catalytique dans l'oxydation de l'acétylène au glyoxal. Le rendement radiochimique du glyoxal a augmenté à la valeur 50 et, en même temps, il se produit l'augmentation de l'oxydation des ions Fe^{2+} ; son rendement correspond aussi à la valeur 50. Pour de grandes concentrations en Fe^{2+}, ce phénomène de sensibilisation de l'oxydation baisse beaucoup.

Les résultats de nos expériences, effectuées dans les conditions d'une irradiation plus intense, sont bien différents. La présence des ions ferreux dans la solution d'acétylène a inhibé les processus radiolytiques et, ce qui semble assez curieux, après l'irradiation, les ions restent dans le même état de valence.

---

[3] J. H. BAXENDELE et D. SMITHIES, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 799.

[4] E. V. BARELKO, L. I. KARTACHEVA, P. D. NOVICOV et M. A. PROSCURNINE, Trudy i Vsesoïuznovo Soveshchanie po Radiatzionnoï khimii M., Izd. ANSSSR 89, (1959).

[5] H. HOTTA, N. SUZUKI et A. TERAKAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 721 (1963).

Ces résultats sont illustrés dans la figure 1, pour les solutions irradiées à une intensité de la dose égale à $6{,}5.10^{18}$ eV/ml.h. et pour une durée d'irradiation d'une heure, et dans la figure 2, pour une intensité de la dose égale à $2{,}2\cdot10^{19}$ eV/ml.h. et pour la même durée d'irradiation.

Les courbes a) de ces figures montrent la variation du G_{gl}, les courbes b) la variation du G_p et les courbes c) la variation de la somme $G_{gl} + G_p$, toutes en fonction de la concentration des ions étrangers.

Pour la concentration 10^{-4} M, en ions Fe^{2+}, les valeurs du rendement en glyoxal passent par un maximum qui est approximativement deux fois supérieur à la valeur du rendement obtenu dans la solution d'acétylène au même p_H (2 environ), mais en absence des ions Fe^{2+}.

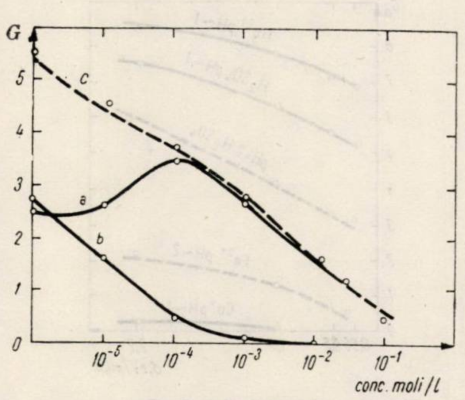


Fig. 1. — La variation du rendement radiochimique en fonction de la concentration en ions Fe^{2+} pour $d = 6{,}5\cdot10^{18}$ eV/ml.h. et $t_{irad} = 1$ h :
a) $G_{glyoxal}$ b) $G_{polymère}$ c) $G_{glyoxal} + G_{polymère}$

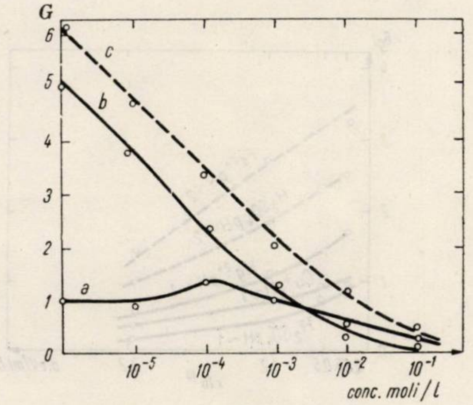


Fig. 2. — La variation du rendement radiochimique en fonction de la concentration des ions Fe^{2+} pour $d = 2{,}2\cdot10^{19}$ eV/ml.h et $t_{irad} = 1$ h :
a) $G_{glyoxal}$ b) $G_{polymère}$ c) $G_{glyoxal} + G_{polymère}$

D'après ce résultat, il semble qu'il s'agisse d'un processus sensibilisateur de l'oxydation, mais l'examen des courbes b) et c) montre que G_p et aussi la somme $G_{gl} + G_p$ baissent beaucoup pendant que la concentration des Fe^{2+} augmente.

Il est possible que, pour la concentration de 10^{-4} M environ, une inhibition préférentielle et plus intense du processus de la polymérisation ait lieu et que, par conséquent, à cette concentration, dans le système reste une quantité plus grande de glyoxal, d'où l'existence du maximum des valeurs du G_{gl}.

Les courbes c) montrent, sans doute, que, sur l'ensemble, la radiolyse est inhibée par la présence des ions Fe^{2+}.

Une parallèle, entre les figures 1 et 2, montre que l'abaissement de la quantité des polymères est associée à l'augmentation de la quantité du glyoxal, ce qui indique que, dans le processus de la polymérisation, les molécules du glyoxal sont aussi engagées. Cette observation a été aussi formulée dans le mémoire précédent. [2]

Il est aussi intéressant de souligner le fait que la concentration des ions Fe^{2+} reste constante pendant ces processus, de façon que l'état de valence ne changerait pas ce qui a été vérifié par l'analyse de la concentration initiale et finale des ions. Les résultats obtenus montrent que le $G_{Fe^{3+}}$ est presque nul, ce qui nous semble assez curieux parce que, généralement, les substances organiques, par leur présence dans les solutions aqueuses des ions du fer soumises à l'irradiation, déterminent l'augmentation appréciable du rendement d'oxydation $G_{Fe^{3+}}$, ce qui est connu.

Dans notre système, il se produit l'effet contraire, c'est-à-dire une inhibition totale de l'oxydation des ions. Ce phénomène a été observé dans le domaine des intensités de la dose de $10^{18}-10^{19}$ eV/ml et des doses intégrales de 10^{17} eV/ml-10^{20} eV/ml.

Pour vérifier ces résultats, nous avons irradié des solutions de $FeSO_4$, en absence totale de l'acétylène, et, naturellement, les résultats en ce qui concerne le $G_{Fe^{3+}}$ ont reproduit les valeurs connues de la littérature.

D'autres expériences ont été effectuées pour étudier l'influence des ions Cu^+ sur la radiolyse de la solution aqueuse d'acétylène et les résultats sont très semblables à ceux déjà discutés dans le cas des ions Fe^{2+}.

Nous avons soumis à l'irradiation, dans les conditions discutées, des solutions aqueuses d'acétylène qui contenaient Cu_2Cl_2 dans la concentration $10^{-5}-10^{-1}$ M et HCl ~ 1 N nécessaire pour une bonne dissolution. Les résultats obtenus dans le cas de l'ion Cu^+ montrent une inhibition plus intense sur les processus radiolytiques, parce que, comme on observe, les polymères insolubles pratiquement ne se forment pas et l'oxydation au glyoxal est plus faible, ainsi que pour les concentrations supérieures au 10^{-3}M, le $G_{gl} < 1$. En même temps, l'ion Cu^+ ne souffre aucune transformation, la quantité finale des ions Cu^+ reste la même qu'avant l'irradiation.

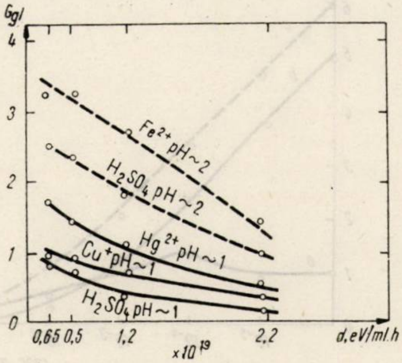


Fig. 3. — La variation du $G_{glyoxal}$ en fonction de l'intensité de la dose et de la nature du cation utilisé, pour $t_{irad} = 1$ h.

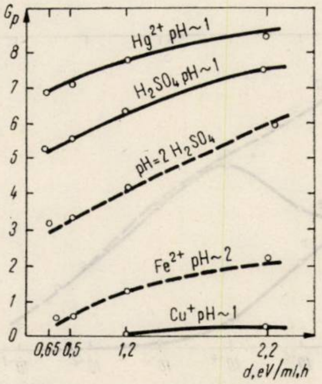
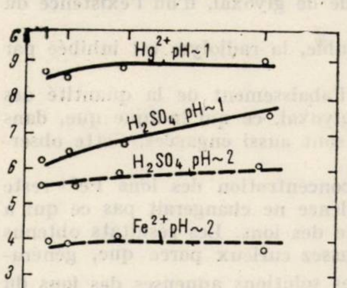


Fig. 4. — La variation du $G_{polymère}$ en fonction de l'intensité de la dose et de la nature du cation utilisé, pour $t_{irad} = 1$ h.

L'infuence des ions Cu^{2+} n'a pas été étudiée parce que les ions Cu^+ forment avec l'acétylène un précipité insoluble d'acétylure de cuivre.

Dans ce travail, on a étudié également l'influence des ions Hg^{2+} sur les processus radiolytiques qui ont lieu dans la solution aqueuse d'acétylène.



Les résultats obtenus dans ce cas-là montrent que les ions Hg^2_+ provoquent, dans les mêmes conditions d'irradiation, une sensibilisation évidente des processus radiolytiques. On obtient, comme les figures 3, 4, 5 le montrent, des quantités de polymères et de glyoxal plus élevées par rapport aux expériences antérieures.

On peut comparer, à l'aide des figures 3, 4, 5, les résultats obtenus pour les ions utilisés Fe^{2+}, Cu^+, Hg^{2+}, en concentration egale à 10^{-3}M.

La figure 3 représente la variation du G_{gl} en fonction de l'intensité de la dose pour les cations énumerés et pour les solutions à comparer (p_H-2 et p_H-1 respectivement).

Fig. 5. — La variation de la somme $G_{glyoxal} + G_{polymère}$ en fonction de l'intensité de la dose et de la nature du cation utilisé, pour $t_{irad} = 1$ h.

Il semble que dans tous les cas il s'agisse d'un effet catalytique sur le processus d'oxydation qui conduit à la formation du glyoxal.

La figure 4 représente de même façon, la variation du G_p et montre au contraire, que, à l'exception des ions Hg^{2+}, il se produit une inhibition évidente de la polymérisation radiolytique, qui augmente avec l'augmentation de la concentration en ions.

La somme $G_{gl} + G_p$ est représentée dans la figure 5, en fonction de l'intensité de la dose et elle montre que les cations utilisés produisent une inhibition des processus radiolytiques, à différents degrés d'intensité, tandis que les ions Hg^{2+} produisent, dans les mêmes conditions, une sensibilisation de ces processus.

DISCUSSIONS

Le but du travail était d'apporter des résultats qui puissent clarifier les processus radiolytiques, mais on a observé des phénomènes nouveaux, eux aussi inconnus, et, par leur complexité, difficile à interpréter.

En ce qui concerne le comportement des ions utilisés, il est intéressant de souligner la grande résistance des ions qui restent dans le même état de valence après l'irradiation.

Une parallèle entre les résultats signalés par P. G. Clay et ses collab. [1] et les résultats obtenus dans notre travail dégage des observations intéressantes. Il résulte que l'augmentation de la concentration des ions de même que l'augmentation de l'intensité de la dose ont une action pareille sur le phénomène de sensibilisation qui se réduit graduellement de façon qu'à de grandes doses et concentrations cet effet se transforme en son inverse, c'est-à-dire dans une inhibition appréciable des processus radiolytiques, ainsi qu'il a été déjà montré.

Il nous semble très difficile de trouver une explication complète de ces phénomènes.

M. Proscurnine et collab.,[4] étudiant l'action catalytique des ions Fe^{3+} sur l'oxydation radiolytique du benzène dans sa solution aqueuse, signalent un phénomène analogue. Ils ont constaté qu'une augmentation d'un ordre de grandeur, pour la dose, produit un abaissement appréciable de l'action catalytique des ions sur l'oxydation du benzène. Les auteurs considèrent que ce phénomène montre la complexité du mécanisme d'action des ions étrangers, mais ils n'ont proposé aucune explication de ce mécanisme.

En ce qui concerne la résistance des ions aux transformations radiolytiques, quoiqu'ils participent directement à l'évolution des processus radiolytiques, nos résultats suggèrent l'idée que ces ions ont un rôle d'accepteurs temporaires qui participent aux réactions avec les radicaux existant pour un peu de temps dans le système et, de cette façon, les radicaux sont empêchés de participer aux réactions se passant en l'absence des ions.

D'autre part, on peut attribuer un rôle important à la concurrence des réactions radical-radical et radical-substance dissoute, réactions qui ont pour effet l'arrêt de la chaîne des réactions discutée dans les mémoires précédents. [1,2]

Les réactions de ce type peuvent être les suivantes :

$$R + Fe^{2+} + H^{+} = RH + Fe^{3+} ; \qquad (1)$$

$$R + Fe^{3+} = R^{+} + Fe^{2+} ; \qquad (2)$$

où R serait l'un des radicaux qui proviennent de la radiolyse, par l'interaction des radicaux de l'eau HOH avec l'acétylène et l'oxygène : $CH = CH_2$, $CH = CHOH$, $CH_2 = CHOO$, $HOCH = CHOO$, etc.

L'augmentation de la dose d'irradiation peut conduire à la formation de grandes concentrations de radicaux H et OH sur la trajectoire de la particule ionisante ; associée à la croissance de la concentration des ions étrangers, par exemple des ions Fe^{2+}, elle peut favoriser aussi des réactions de ce type :

$$Fe^{2+} + OH = Fe^{3+} + OH^{-} ; \qquad (3)$$

$$Fe^{3+} + H = Fe^{2+} + H^{+} ; \qquad (4)$$

et des réactions de recombinaison :

$$H + H = H_2 ; \quad (5) \quad OH + OH = H_2O_2 ; \quad (6) \quad H + OH = H_2O ; \quad (7)$$

qui mènent aux effets connus d'abaissement de la concentration des radicaux.

De telles réactions ne peuvent pas exprimer la complexité des phénomènes observés, mais expliquent partiellement l'abaissement des rendements radiochimiques des produits finals de la radiolyse et sa dépendance de l'intensité de la dose et de la concentration des ions.

Il est difficile à expliquer par les mêmes réactions le phénomène de résistance des cations utilisés à des transformations radiolytiques, parce qu'ils sont des métaux de valence transitoire qui souffrent, dans leurs solutions aqueuses, des réactions d'oxydoréduction à des rendements radiochimiques appréciables.

Il y a une faible probabilité que les réactions (1)—(4), impliquant l'échange de la valence, se produisent à une telle vitesse que les concentrations des ions pour l'état de valence initiale restent constantes.

Il est évident que, pour une explication complète de ces phénomènes d'une grande complexité, il est nécessaire de connaître la nature des produits intermédiaires, qui se forment dans ces processus radiolytiques.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

PRINTED IN RUMANIA

12

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

1965 AUG 18

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie**, vol. I (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie, Ier vol.), 1964, 747 p., 41 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), 1964, 578 p., 35 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 1960, 339 p., 16 lei (épuisé).

SILVIA IONESCU, **Reacții chimice induse de radiațiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂȘCUȚIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanțelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p., 13,90 lei.

C. D. NENIȚESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 1960, 96 p., 3,65 lei (épuisé).

G. A. RĂDULESCU, **Proprietățile țițeiurilor romînești** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 1961, 357 p. + 9 pl., 19,20 lei (épuisé).

I. REICHEL, **Tehnologia coloranților antrachinonici** (Technologie des colorants anthraquinoniques), 1961, 440 p. + 3 pl., 21,50 lei (épuisé).

⁂ **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy, 24.–28. September 1961)**, 1963, 627 p., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

I. P. „Informația" – c. 954

43 426

Lei 12.—

F 1103

REFERÁLVA

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

R

TOME 10
N° 5
Mai 1965

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

Rev. Roumaine Chim.

10, 385–488 (1965), Bucarest

1883

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef:

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

Collège de rédaction :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine; EM. BRATU, M. IONESCU et CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine, et Pr G. OSTROGOVICH.

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134–135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Le prix d'un abonnement est de 144 lei.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

REVUE ROUMAINE
DE
CHIMIE

Tome 10, N° 5 - Mai 1965

Pages

I. G. MURGULESCU, FLORICA BĂRBULESCU et AURA GREFF, Sur la conductibilité de l'acide chlorhydrique dans des mélanges d'alcool-eau (Note préliminaire) . . . 387—391 ✓

I. G. MURGULESCU et E. SEGAL, Cinétique de la déshydratation des cristaux-hydratés (IV). La déshydratation du tétraborate de sodium décahydraté . . . 393—397

RALUCA RIPAN, Z. SZÉKELY et G. KISS-IMREH, La variation de l'indice de réfraction des solutions aqueuses de $UO_2(NO_3)_2$ . . . 399—405 ✓

C. DRĂGULESCU, P. TRIBUNESCU und I. MENESSY, Über komplexe Berylliumoxalate . . . 407—420 ✓

P. SPACU and MARIA MAVRODIN, Gravimetric determination of rare earths with dioximaleic acid . . . 421—424

P. SPACU and MARIA MAVRODIN, A method for separating the rare earths from uranium, iron and manganese . . . 425—428 ✓

MARGARETA PONI, N. IORGA, M. BOSTAN et I. GABE, Sels complexes avec l'acide 5-nitrobarbiturique. III. Complexes de l'acide 5-nitrobarbiturique avec le cérium et des bases pyridiniques . . . 429—437 ✓

P. TRIBUNESCU und E. DRONCA, IR-Spektren der Silber- und Thallium-Kobalt(III)-cyanide . . . 439—448

T. NĂȘCUȚIU and AURORA GRIGOROVICI, Paper chromatographic separation of tantalum, niobium and hafnium . . . 449—456 ✓

D. FĂRCAȘIU, On the isomerization of propylbenzenes with water-promoted aluminium chloride . . . 457—465

FRANCISC HODOȘAN and NICOLAE ȘERBAN, Infrared absorption of the steroidal $\Delta^{3,5}$-dienic system in the region 400—1000 cm^{-1} . . . 467—470

S. AVRAMOVICI, I. GABE und I. ZUGRĂVESCU, Über die Struktur der Benzalacetophenon-semicarbazone und -thiosemicarbazone . . . 471—480

C. LUCA, E. IOSIF, GR. POPA und O. ENEA, Benützung der Glaselektrode zur Bestimmung der mittleren Salzsäureaktivitätskoeffizienten in Methanol-Wasserlösungen . . . 481—487

Rev. Roumaine Chim. **10,** 385—488 (1965), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 387–391 (1965)

SUR LA CONDUCTIBILITÉ DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE DANS DES MÉLANGES D'ALCOOL-EAU

(NOTE PRÉLIMINAIRE)

I. G. MURGULESCU, FL. BĂRBULESCU et A. GREFF

Laboratoire de Chimie-Physique, Université de Bucarest

Reçu le 2 novembre 1964

On a mesuré la conductibilité équivalente de l'acide chlorhydrique dans des mélanges d'alcool *n*-propylique-eau et d'alcool *n*-butylique-eau. Les données expérimentales montrent que l'eau dans le système alcool-eau a un caractère plus basique que l'alcool. On a déterminé les constantes d'équilibre qui correspondent à la réaction : $R-OH_2^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + R-OH$ pour les alcools que nous avons étudiés.

On sait que la conductibilité des acides forts dans des mélanges alcool-eau présente, pour un contenu déterminé d'eau, un minimum qui dépend de la nature de l'alcool du mélange.

Ainsi, la conductibilité équivalente limite (pour une dilution infinie) de l'acide chlorhydrique dans des mélanges d'alcool méthylique-eau atteint un minimum à cca 15 % [1-3] et dans des mélanges d'alcool éthylique-eau à 6 % moles d'eau. [4]

Le phénomène se produit à la suite de la réaction :

$$R-OH_2^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + R-OH \qquad (1)$$

qui, à cause de la grande basicité de l'eau est sensiblement déplacée vers la droite même pour des petites quantités d'eau ajoutées au mélange. Le cation H_3O^+ étant entouré presque exclusivement de molécules d'alcool et l'énergie de liaison du proton étant plus grande dans H_3O^+ que dans $R-CH_2-OH_2^+$, la migration du proton par « saut » n'est plus possible. C'est pourquoi dans les solutions riches en alcool, la mobilité du cation correspond à celle d'un ion commun et donc la conductibilité équivalente diminue. Ce n'est que lorsque le contenu en eau du mélange croît et que l'ion H_3O^+ est entouré presque exclusivement de molécules d'eau que sa migration par « saut » s'accentue et que la conductibilité commence à croître.

---

[1] T. Shedlovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 1411 (1932).

[2] T. Shedlovsky et R. L. Kay, *J. Phys. Chem.*, **60**, 151 (1956).

[3] H. Strechlow, *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, **24**, 240 (1960).

[4] I.I. Bezman et F. H. Verhoek, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1330 (1945).

En utilisant les données expérimentales des conductibilités limites dans des mélanges alcool-eau avec un contenu réduit d'eau, Strechlow [3] a pu évaluer les constantes d'équilibre K de la réaction (1) :

$$\frac{[H_3O^+]\,[RCH_2OH]}{[RCH_2OH_2^+]\,[H_2O]} = K, \qquad (2)$$

pour les alcools méthylique et éthylique, de même que le rapport des affinités pour le proton. Les grandeurs de (2) représentent, comme d'habitude, les concentrations d'équilibre.

Dans le travail présent, nous avons repris les essais effectués avec les alcools méthylique et éthylique en les complétant avec les alcools *n*-propylique et *n*-butylique. Pour ce dernier, à cause de sa miscibilité réduite avec l'eau, le contenu des mélanges étudiés était limité à 8 % eau (2 % moles d'eau).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les solutions ont été préparées en dissolvant l'acide chlorhydrique gazeux directement dans un mélange alcool-eau, refroidi à 0°, afin d'éviter les réactions secondaires. L'acide chlorhydrique était obtenu par l'action de l'acide sulfurique p.a. sur du chlorure de sodium p.a. dans une installation pourvue de tubes à sécher, remplis de $CaCl_2$ et de silicagel. La conductibilité spécifique de l'eau bidistillée était inférieure à $1{,}3.10^{-6}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$.

Les alcools anhydres ont été obtenus en les faisant bouillir quelques heures en présence de CaO au réfrigérant ascendant. Après distillation, on les refaisait bouillir en présence de Mg activé par de l'iode et on les redistillait. Les distillations étaient faites dans une installation étanche. De cette manière on obtenait des alcools ayant un degré de pureté de 99,99 %, les traces d'eau étant déterminées par la méthode polarométrique de Karl Fischer. Le dosage de l'acide chlorhydrique a été effectué par la méthode potentiométrique. Les conductibilités ont été mesurées à l'aide d'un conductomètre-radiomètre type CDM_2 (fig. 1) avec un vase CDM_{104} ayant une constante de $0{,}9265\ cm^{-1}$.

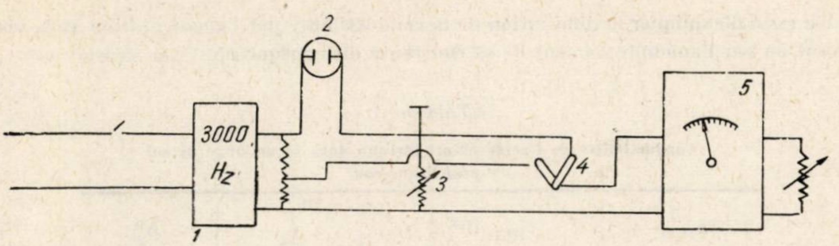
Dans la figure 2, les courbes I et II représentent la variation à 25° de la conductibilité équivalente limite de l'acide chlorhydrique dans un mélange d'alcool méthylique-eau, respectivement alcool *n*-propylique-eau.

Sur la courbe I sont aussi inscrites les données expérimentales trouvées par d'autres auteurs ; on constate une bonne concordance entre leurs données et les nôtres.

La diminution de la conductibilité équivalente de l'acide chlorhydrique dans les alcools méthylique, éthylique, *n*-propylique et *n*-butylique à mesure que l'on ajoute de petites quantités d'eau jusqu'à l'apparition des minima est représentée dans la figure 3.

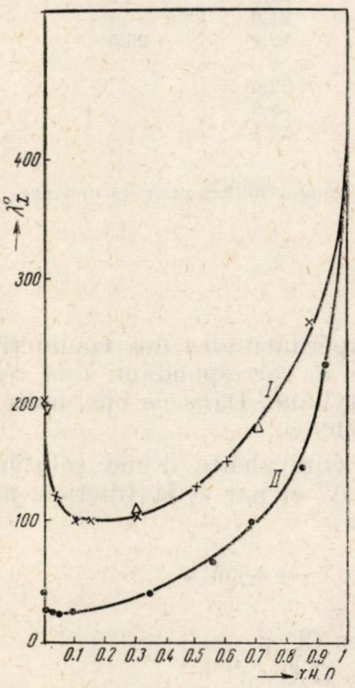
On voit que les conductibilités équivalentes limites de l'acide chlorhydrique diminuent avec la position de l'alcool dans la série homologue comme il suit :

Alcool		% moles d'eau au minimum
méthylique	198 $\Omega^{-1}\,cm^2$	15 %
éthylique	85,5 $\Omega^{-1}\,cm^2$	6 %
n-propylique	42,5 $\Omega^{-1}\,cm^2$	4 %
n-butylique	19 $\Omega^{-1}\,cm^2$	2 %



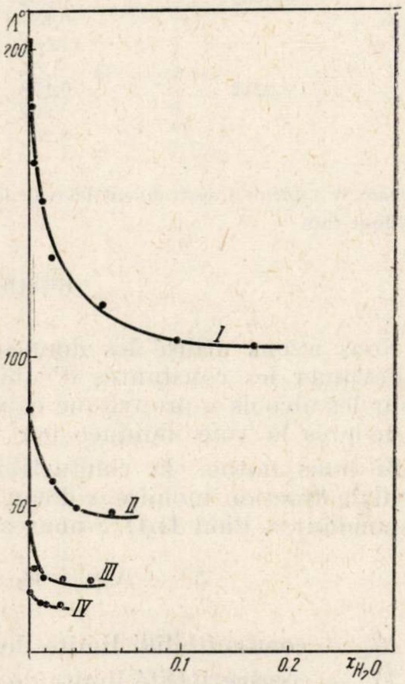
1, Générateur de fréquence; *2*, cellule de conductibilité; *3*, résistance standard; *4*, commutateur calibration – mesuré; *5*, instrument pour mesurer la conductivité.

Fig. 1



I, La conductibilité équivalente de HCl dans l'alcool méthylique à 25°C (× Strechlow; Δ Présent ouvrage). *II*, La conductibilité équivalente de l'acide HCl dans l'alcool *n*-propylique.

Fig. 2



La conductibilité équivalente de HCl dans mélanges d'alcool-eau à 25°C pour de petites quantités d'eau ajoutées au mélange. *I*, Alcool méthylique; *II*, alcool éthylique; *III*, alcool *n*-propylique; *IV*, alcool *n*-butylique.

Fig. 3

Un essai d'expliquer la diminution de la conductibilité par l'augmentation de la viscosité du solvant ou par l'amoindrissement de sa constante diélectrique n'est pas satisfaisant.

Tableau 1

Conductibilité de l'acide chlorhydrique dans le mélange alcool n-propylique-eau

x_{H_2O}	$c_{HCl}\cdot 10^3\ n$	Λ_x	Λ_x^0
0	0,03	38,5	
	0,3111	31,20	
	3,120	12,17	
	312,000	8,85	42,5
0,00454	0,125	28,5	
	12,450	12,9	
	1245	5	28,5
0,00987	0,352	22,3	
	0,88	21,0	
	17,6	12,1	25,5
0,0212	0,178	22,0	
	0,892	18,8	
	8,9	13,1	24

Dans le tableau 1 se trouvent les valeurs des conductibilités pour les mélanges d'alcool n-propylique-eau.

RÉSULTATS

Nous avons utilisé les données expérimentales des conductibilités afin d'évaluer les constantes d'équilibre K correspondant à la réaction (1) pour les alcools n-propylique et n-butylique. Dans ce but, nous avons suivi de près la voie indiquée par Strechlow.

Si nous notons la conductibilité équivalente d'une solution qui contient la fraction molaire x d'eau par Λ_x^0 et par x_1 la fraction molaire correspondant à l'ion H_3O^+, nous avons :

$$\Lambda_x^0 = \Lambda_{Cl^-}^0 + x_1\,\Lambda_1^0 + (1 - x_1)\,\Lambda_2^0, \tag{3}$$

où

$\Lambda_{Cl^-}^0$ — conductibilité limite des ions Cl^- ;
Λ_1^0 — conductibilité limite des ions H_3O^+ ;
Λ_2^0 — conductibilité limite des ions du type ROH_2^+.

La constante d'équilibre de l'équation (1) devient

$$K = \frac{x_1\,(1 - x)}{(1 - x_1)\,x}. \tag{4}$$

En éliminant x_1 des équations (3) et (4) nous obtenons :

$$\Lambda_x^0 = \Lambda_{\mathrm{Cl}^-}^0 + \frac{Kx}{1 + x\,(K-1)}\,\Lambda_1^0 + \left[1 - \frac{Kx}{1 + x\,(K-1)}\right]\Lambda_2^0 .$$

$$\text{En notant}\begin{cases} \Lambda_1^0 + \Lambda_{\mathrm{Cl}^-}^0 = \Lambda_w^0 , \\ \Lambda_2^0 + \Lambda_{\mathrm{Cl}^-}^0 = \Lambda_o^0 , \end{cases}$$

nous avons :

$$\Lambda_x^0 = \Lambda_o^0 + \frac{Kx}{1 + x(x-1)}\,(\Lambda_w^0 - \Lambda_o^0),$$

d'où il résulte :

$$\frac{1}{\Lambda_o^0 - \Lambda_x^0} = \frac{1}{\Lambda_o^0 - \Lambda_w^0}\,\frac{1 + x(K-1)}{Kx} . \qquad (5)$$

En effectuant la division de $\frac{1 + (K-1)\,x}{Kx}$ nous obtenons :

$$\frac{1}{\Lambda_o^0 - \Lambda_x^0} = \frac{1}{\Lambda_o^0 - \Lambda_w^0} + \frac{1}{K\,(\Lambda_o^0 - \Lambda_w^0)} \cdot \frac{1-x}{x} . \qquad (6)$$

Si l'on porte dans un système de deux axes rectangulaires $\frac{1}{\Lambda_o^0 - \Lambda_x^0}$ en fonction de $\frac{1-x}{x}$, on obtient une droite qui permet de déterminer $\Lambda_o^0 - \Lambda_w^0$ et K.

Tableau 2

Valeurs des constantes d'équilibre *k* de l'équation (1) pour la série des alcools normaux.

méthylique *	139±10
éthylique	250
n-propylique	500
n-butylique	860

* Déterminé par Strehlow et Goldschmidt

Le tableau 2 contient les valeurs des constantes d'équilibre de la relation (1).

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 393–397 (1965)

CINÉTIQUE DE LA DÉSHYDRATATION DES CRISTAUX-HYDRATÉS (IV). LA DÉSHYDRATATION DU TÉTRABORATE DE SODIUM DÉCAHYDRATÉ

I. G. MURGULESCU et E. SEGAL

Laboratoire de Chimie-Physique, Université de Bucarest

Reçu le 10 octobre 1964

On présente une étude cinétique expérimentale de la déshydratation isothermique des poudres du tétraborate de sodium décahydraté dans un courant d'azote et des cristaux uniques de la même substance dans le vide. Les résultats obtenus à la déshydratation des poudres ont été interprétés dans l'hypothèse de certains phénomènes de diffusion de l'eau par la couche de substance décomposée. Le calcul du coefficient préexponentiel des constantes de vitesse correspondant à la déshydratation isothermique des cristaux uniques dans le vide, dans l'hypothèse de phénomènes de vaporisation de l'eau à leur surface libre, mène à une valeur en accord satisfaisant à celle déterminée par l'expérience.

En poursuivant les travaux concernant la cinétique des décompositions endothermes dans des systèmes solide-gaz, nous présentons les résultats obtenus à la déshydratation isotherme du tétraborate de sodium décahydraté.

La littérature nous offre certaines données sur les sels hydratés intermédiaires qu'engendre le tétraborate de sodium avec l'eau. [1] Nous citons aussi l'ouvrage de A. Predvoditelev, [2] dans lequel on tente la présentation d'un mécanisme cinético-moléculaire du phénomène de déshydratation.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Afin de pouvoir suivre dans le temps la déshydratation, on a utilisé tant la méthode de la décomposition des poudres dans un courant de gaz que la méthode de la décomposition des cristaux uniques dans le vide.

---

[1] H. Menzel, *Z. anorg. Chem.*, **166**, 63 (1927).

[2] A. Predvoditelev, *Z. Physik*, **51**, 136 (1928).

On a utilisé du tétraborate de sodium décahydraté $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$ produit Analar p.a. Les cristaux ont été broyés et passés au tamis, en retenant les granules ayant un diamètre compris entre 0,075 et 0,060 mm. Le développement dans le temps de la déshydratation des poudres a été suivi dans un dispositif expérimental identique à celui qu'on avait utilisé pour les travaux antérieurs.[3,4] Pour entraîner l'eau, on a utilisé un courant d'azote purifié. Le dispositif expérimental utilisé à la déshydratation isotherme dans le vide des cristaux uniques ainsi que la méthode pour les obtenir ont été également décrits dans un ouvrage antérieur.[5]

RÉSULTATS

a) *La déshydratation des poudres dans un courant d'azote.* On a suivi la déshydratation jusqu'au pentahydrate d'après la réaction :

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O\ (s) \longrightarrow Na_2B_4O_7 \cdot 5\ H_2O\ (s) + 5H_2O\ (g). \qquad (I)$$

La cinétique du processus dans l'intervalle de température 323°— 343°K est décrite par l'équation :

$$\log \frac{m}{a-m} = k\,t + C, \qquad (1)$$

où m représente la quantité d'eau éliminée au moment t, a la quantité d'eau déshydratable et k et C sont des constantes, ainsi qu'il résulte du tableau 1 et de la figure 1, élaborés sur la base des données obtenues aux températures de 333°K et 343°K respectivement. Le tableau est précédé de l'indication de la température de travail et de la masse de la poudre soumise à la décomposition (m_p).

Tableau 1

T = **333°K** ; m_p = **0,5000** g ; a = **0,1181** g ; C = **— 1,051**

t (min)	m (g)	$a-m$ (g)	$\log \frac{m}{a-m}$	k (min^{-1})
5	0,0224	0,0957	−0,6307	0,084
10	0,0502	0,0679	−0,1312	92
15	0,0742	0,0439	0,2279	85
20	0,0926	0,0255	0,5601	81
25	0,1056	0,0125	0,9268	79
30	0,1132	0,0049	1,3637	81
35	0,1182	—	—	
				0,084

Ainsi qu'il ressort de la figure 2 les constantes de vitesse vérifient l'équation d'Arrhenius.

---

[3] I. G. MURGULESCU et E. I. SEGAL, *Anal. Univ. Buc., Seria Şt. Nat.*, **22**, 75 (1952).

[4] I. G. MURGULESCU et E. I. SEGAL, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 447 (1959) ; *Revue Chim. Acad. R.P.R.*, **5**, 4 (1960).

[5] I. G. MURGULESCU et E. I. SEGAL, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 21 (1959) ; *Revue Chim. Acad. R.P.R.*, **4**, 159 (1959).

De la pente de la droite $\log k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ et son ordonnée en origine, on obtient respectivement les valeurs suivantes pour l'énergie d'activation E et le coefficient préexponentiel A

$$E = 16.800 \text{ cal/mol}; \quad A = 7{,}76.10^9 \text{ min}^{-1}, {}^{*})$$

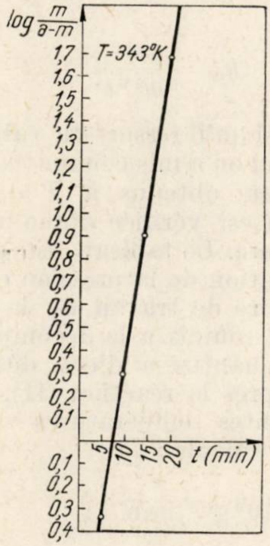


Fig. 1

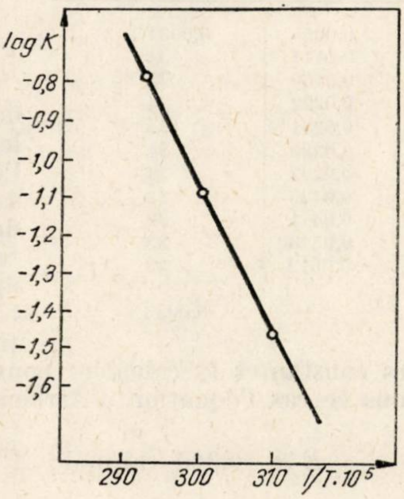


Fig. 2

de sorte que la dépendance de la constante k de température est donnée par l'équation :

$$\log k = 9{,}89 - \frac{16.800}{4{,}573\ T}. \tag{2}$$

b) *La déshydratation des cristaux uniques dans le vide.* Dans l'intervalle de température 308–351°K, la déshydratation dans le vide a lieu jusqu'au trihydrate, suivant la réaction

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O\ (s) \longrightarrow Na_2B_4O_7 \cdot 3\,H_2O\ (s) + 7\,H_2O\ (g). \tag{II}$$

La cinétique du processus obéit à la loi linéaire

$$m = kt \tag{3}$$

---

*) La valeur rationnelle du coefficient préexponentiel A^* de la constante de vitesse calculée suivant l'équation

$$\ln \frac{m}{a-m} = k^* t + C^*$$

est obtenue par la multiplication du coefficient A par le facteur numérique 2,303. Il résulte ainsi

$$A^* = 1{,}78.10^{10} \text{ min}^{-1}.$$

où m représente la quantité d'eau éliminée au moment t et k est une constante qui, ainsi qu'on l'a montré dans un précédent ouvrage,[6] peut être mise sous la forme

$$k = k_0\, m_c^{2/3}, \tag{4}$$

m_c étant la masse du cristal. De la comparaison des équations (3) et (4) il ressort

$$k_0 = \frac{m}{m_c^{2/3}\, t}. \tag{5}$$

Ainsi qu'il ressort du tableau 2, dans lequel on a mis comme exemples les résultats obtenus à $T = 351°\mathrm{K}$, l'équation est vérifiée d'une manière satisfaisante. Le tableau est précédé de l'indication de la pression et de la température de travail de la masse du cristal soumis à la décomposition et de la quantité a d'eau déshydratable d'après la réaction (II).

Tableau 2

$P = 10^{-1}$ min col Hg ; $T = 351°\mathrm{K}$;
$m_c = 0{,}1882$ g ; $a = 0{,}0623$ g

t (min)	m (g)	K_0 ($g^{1/3}$. min^{-1})
5	0,0055	0,0034
10	0,0111	34
15	0,0160	32
20	0,0222	34
25	0,0281	34
30	0,0330	34
35	0,0392	34
40	0,0426	32
45	0,0471	32
50	0,0543	33
55	0,0612	33
		0,0033

Les constantes k_0 calculées pour différentes températures vérifient aussi dans ce cas l'équation d'Arrhenius. On calcule :

$$E = 10.300\ \mathrm{cal/mol}\,;\quad A = 8{,}32.10^3\, g^{1/3}\ \mathrm{min}^{-1}\,;$$

$$10\ g\ k_0 = 3{,}92 - \frac{10.300}{4{,}573\ T}. \tag{6}$$

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Les résultats obtenus à la déshydratation isotherme des poudres du tétraborate de sodium décahydraté peuvent être interprétés du point de vue formel cinétique dans l'hypothèse que le phénomène déterminant de la vitesse serait la diffusion de la composante volatile à travers la couche de la substance décomposée. En appliquant la première loi de Fick et en particularisant l'expression du gradient de concentration pour les conditions dans lesquelles la déshydratation a lieu, on peut retrouver l'équation cinétique (1) vérifiée par l'expérience.

Pour la déshydratation isotherme des cristaux uniques on a établi la signification cinético-moléculaire du coefficient préexponentiel A de la constante k_0[6] dans l'hypothèse de certains phénomènes de vaporisation de la composante volatile à la surface libre des cristaux. La formule de calcul du coefficient préexponentiel est la suivante :

---

[6] E. I. SEGAL, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **11**, 307 (1963) ; *Revue Chim. Acad. R.P.R.*, **8**, 177 (1963).

$$A = \frac{\alpha\beta\, n_0}{2\pi N\, \rho_c\, 2/3} (2\,E\,M)^{1/2}, \tag{7}$$

où

α est une constante qui dépend de la forme du cristal ayant la valeur approximative égale à 5 ;
β — un coefficient sous-unitaire représentant la fraction de la surface du cristal qui revient aux molécules de la composante volatile ;
n_0 — le nombre de molécules de la composante volatile par unité de volume du cristal non décomposé ;
E — l'énergie d'activation ;
M — la masse moléculaire de la composante volatile ;
N — le nombre d'Avogadro ;
ρ_c — la densité du cristal.

Pour le tétraborate de sodium décahydraté on calcule :

$$\beta = 0{,}33 \;;\; n_0 = 2.10^{22}\ \mathrm{cm}^{-3} \;;\; \rho_c = 1{,}81\ \mathrm{g\ cm}^{-3},\ E = 10.300\ \mathrm{cal/mol}.$$

La valeur obtenue pour A à l'aide de ces données est $2.44.10^4\ \mathrm{g}^{1/3}\,\mathrm{s}^{-1}$. La concordance peut encore être appréciée comme satisfaisante en tenant compte des approximations de calcul et des erreurs expérimentales inhérentes à de pareils calculs.

CONCLUSIONS

1. On a étudié la cinétique de la déshydratation isothermique des poudres et des cristaux uniques de tétraborate de sodium décahydraté.

2. La cinétique de la déshydratation des poudres est décrite par la loi logarithmique (1) qui peut être déduite de l'hypothèse de certains phénomènes de diffusion de l'eau à travers la couche de substance déshydratée.

3. La cinétique de la déshydratation des cristaux obéit à la loi linéaire (5). La valeur du coefficient préexponentiel de la constante k_0 calculée dans l'hypothèse de phénomènes de vaporisation de l'eau à la surface libre des cristaux concorde d'une manière satisfaisante à celle déterminée expérimentalement.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 393–397 (1965)

de la composante volatile à l'état libre des cristaux. La formule du calcul du coefficient [illegible] est la suivante :

$$[illegible]$$

où

k est une constante qui dépend de la forme du cristal ayant la valeur approximative égale à 6 ;

k' — [illegible] coefficient [illegible] représentant la fraction de la surface du cristal qui [illegible] aux molécules de la composante volatile ;

— le nombre de molécules de la composante volatile sur unité de volume du cristal [illegible] ;

— l'énergie d'activation ;

— la masse moléculaire de la composante volatile ;

— le nombre d'Avogadro ;

— la densité du cristal.

Pour le [illegible] on [illegible] :

$$[illegible]$$

Les valeurs obtenues [illegible] à l'aide de ces données [illegible] la [illegible] ne peut encore être [illegible] comme satisfaisante [illegible] des [illegible] de calcul [illegible].

CONCLUSIONS

On a établi le mécanisme de la décomposition isothermique des [illegible] et des cristaux [illegible] de la surface de sodium [illegible].

2. La constante de la déshydratation des [illegible] par la loi [illegible] peut être [illegible] de [illegible] des [illegible] qui [illegible].

[illegible] de la déshydratation des cristaux [illegible] des [illegible] de la [illegible] de vaporisation et de l'eau [illegible] des [illegible] [illegible].

[illegible]

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 399–405 (1965)

LA VARIATION DE L'INDICE DE RÉFRACTION DES SOLUTIONS AQUEUSES DE $UO_2(NO_3)_2$

R. RIPAN, Z. SZÉKELY et G. KISS-IMREH

Institut de Chimie de l'Académie de la R.P.R., Filiale de Cluj

Reçu le 23 octobre 1964

On a étudié l'applicabilité de la méthode réfractométrique (interférométrique) pour des solutions aqueuses de $UO_2(NO_3)_2$, en suivant la variation de l'indice de réfraction : 1. en fonction de la concentration du nitrate d'uranyle dans le système $UO_2(NO_3)_2 - H_2O$ (on a étudié aussi la variation de la réfraction molaire) ; 2. en fonction de la concentration de l'ion NO_3^- dans le système $UO_2(NO_3)_2 - NaNO_3 - H_2O$; 3. en fonction de la température et 4. en fonction du pH de la solution acidulée de $UO_2(NO_3)_2$. On a fait les constatations suivantes : 1. la méthode interférométrique peut être employée pour le dosage de $UO_2(NO_3)_2$ et de l'acide libre dans la solution ; 2. la formation des complexes entre UO_2^{2+} et NO_3^-, l'hydrolyse de UO_2^{2+} et le point de transition des cristallohydrates dans les solutions aqueuses n'a pas été signalé ; 3. au cas du titrage par NaOH on a mis en évidence la formation d'un seul anion, probablement du diuranate.

La méthode réfractométrique est fréquemment employée pour l'étude des solutions. Au moyen de cette méthode on peut étudier, outre la détermination de la concentration, les divers phénomènes chimiques qui ont lieu dans la solution (phénomènes d'hydrolyse, [1] d'association, [2] liaisons d'hydrogène, [3] formation des complexes, [4] formation des isopolycombinaisons, [5] etc.).

Dans le travail présent on a étudié l'applicabilité de la méthode interférométrique d'analyse dans le cas des solutions aqueuses de $UO_2(NO_3)_2$. On a analysé la variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration, de la température et du pH de la solution.

[1] O. R. Howell, *J. Chem. Soc.*, **1927**, 2039.

[2] M. R. Nayar, L. N. Srivastava, A. B. Sen, R. Gopal et P. N. Sharma, *Z. anorg. Chem.*, **240**, 217 (1939).

[3] F. M. Arschid, C. H. Giles, E. C. McLure, A. Ogilvie et T. J. Rose, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 67.

[4] G. Spacu et E. Popper, *Bul. Soc. Stiințe Cluj*, **7**, 400 (1934) ; **8**, 5 (1934) ; *Z. phys. Chem.*, B **30**, 113 (1935) ; G. Spacu, I. G. Murgulescu et E. Popper, *Bull. Sect. sci. Acad. roum.* **24**, 227 (1942) ; N. F. Ermolenco et A. I. Maccaveeva, *Zhur. obshchei Khim.*, **22**, 1741 (1952).

[5] R. Ripan et Z. Szekely, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **8**, 187 (1957).

Pour la détermination de l'indice de réfraction on a employé un interféromètre de laboratoire (Zeiss Jena). L'interféromètre a été calibré avec une lampe de sodium ($\lambda = 589,26$ nm) ; à l'aide d'un dispositif de thermostatation (confectionné dans notre institut) on a pu faire des mesures dans l'intervalle de température de 15 à 70°.

Les solutions étudiées ont été préparées à partir de $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ p.a. recristallisé et d'eau bidistillée. Comme liquide de comparaison on a employé de l'eau bidistillée.

1. LA VARIATION DE L'INDICE DE RÉFRACTION DANS LE SYSTÈME BINAIRE $UO_2(NO_3)_2-H_2O$ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION

Dosage de l'uranium dans des solutions aqueuses de $UO_2(NO_3)_2$. La concentration d'une solution binaire peut être déterminée rapidement et commodément à l'aide de la méthode réfractométrique si l'on connaît la variation de l'indice de réfraction de la solution respective en fonction de la concentration. Pour connaître la concentration de $UO_2(NO_3)_2$ dans des solutions aqueuses, on utilise un diagramme — dans le cas de la méthode interférométrique — sur lequel est représentée la concentration de la solution en fonction des valeurs consignées sur le tambour de l'interféromètre (T), en prenant en considération les sauts des bandes d'interférence (qui provoquent le déplacement du point zéro). Lorsqu'on travaille avec des solutions de nitrate d'uranyle, ces sauts ont lieu autour des valeurs suivantes de T, indépendamment de la longueur des cuves :

— Premier saut à $T = 250$;
— Deuxième saut à $T = 650$;
— Troisième saut à $T = 1100$;
— Quatrième saut à $T = 1\,600$.

Dans le cas de la méthode interférométrique, la précision du dosage est de $\pm 0,05\,\%$. Dans ce travail, on a employé cette méthode pour déterminer la concentration des solutions de nitrate d'uranyle.

L'indice de réfraction et la réfraction des solutions aqueuses de $UO_2(NO_3)_2$

Au moyen de mesures interférométriques avec des solutions de concentrations connues, on peut calculer l'indice de réfraction des solutions respectives, en envisageant le déplacement du point zéro, caractéristique à chaque solution. Ainsi dans le cas des solutions de $UO_2(NO_3)_2$ on a obtenu les valeurs consignées dans les tableaux 1 et 2 (la température des solutions étant de 20,0°C et 25,0°C respectivement).

En analysant le mode de variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration ($\Delta n : x$), on ne peut rien déduire quant aux changements structuraux qui se produisent dans la solution, dans l'intervalle de concentration $c = 0-21,8\,\%$, quoique par d'autres méthodes on ait mis en évidence le phénomène d'hydrolyse en solutions aqueuses de $UO_2(NO_3)_2$ à la suite de la variation de la concentration. [6]

---

[6] B. SINGH et G. AHMAD, *J. Chim. phys.*, 34, 351 (1937).

Tableau 1

Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration, exprimée en concentration procentuelle ($c = g$ sel anhydre dans 100 g de solution), respectivement en fraction molaire (x). t = 20,0°C, Δn = différence de l'indice de réfraction solution — solvant (H_2O), n_D^{20} (H_2O) = 1,3529877

N° corr.	c	$x \cdot 10^4$	n	$\Delta n : x$	N° corr.	c	$x \cdot 10^4$	n	$\Delta n : x$
1	0,09015	0,4125	1,3330706	2,010	21	1,6494	7,660	1,334494	1,966
2	0,11625	0,5320	1,3330946	2,009	22	2,1532	10,050	1,334955	1,957
3	0,23036	1,0554	1,333199	1,999	23	2,3244	10,867	1,33511	1,951
4	0,28469	1,3050	1,333249	2,000	24	3,1935	15,058	1,33590	1,933
5	0,3819	1,7525	1,333337	1,991	25	3,863	18,337	1,33653	1,931
6	0,4687	2,1473	1,333414	1,984	26	4,816	23,078	1,33744	1,928
7	0,5363	2,4643	1,333477	1,984	27	4,846	23,227	1,33747	1,929
8	0,5634	2,5898	1,333501	1,981	28	6,365	30,98	1,33897	1,930
9	0,6425	2,9554	1,333573	1,979	29	7,605	37,49	1,34020	1,923
10	0,6625	3,0479	1,333593	1,985	30	8,249	40,93	1,34089	1,930
11	0,7553	3,478	1,333676	1,978	31	9,14	46,02	1,34179	1,912
12	0,7708	3,550	1,333689	1,975	32	9,399	47,20	1,34203	1,915
13	0,7723	3,557	1,333692	1,979	33	9,575	48,17	1,34224	1,920
14	0,8068	3,717	1,333722	1,975	34	10,791	55,00	1,34349	1,909
15	0,9822	4,533	1,333884	1,977	35	12,109	62,59	1,34493	1,908
16	1,1627	5,375	1,334044	1,965	36	13,201	69,05	1,34613	1,903
17	1,1987	5,543	1,334080	1,970	37	13,498	70,83	1,34641	1,895
18	1,2000	5,550	1,334081	1,969	38	14,578	77,41	1,34762	1,890
19	1,4106	6,537	1,334272	1,964	39	16,191	87,55	1,34948	1,884
20	1,6045	7,449	1,334450	1,963	40	17,130	93,62	1,35052	1,873

Tableau 2

La variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration, exprimée en concentration procentuelle ($c = g$ sel anhydre dans 100 g de solution), respectivement en fraction molaire (x). t = 25,0°C, Δn = différence de l'indice de réfraction solution-solvant (H_2O), n_D^{20} (H_2O) = 1,3325026

N° corr.	c	$x \cdot 10^4$	n	$\Delta n : x$
1	0,5028	2,3095	1,332958	1,970
2	1,1033	5,097	1,333499	1,954
3	1,9635	9,148	1,334288	1,951
4	2,7689	13,002	1,335014	1,931
5	3,753	17,793	1,33594	1,933
6	5,585	26,971	1,33768	1,921
7	5,998	29,084	1,33808	1,919
8	7,661	37,79	1,33973	1,913
9	9,112	45,62	1,34117	1,901
10	10,777	54,91	1,34288	1,891
11	12,210	63,18	1,34440	1,884
12	13,763	72,43	1,34609	1,876
13	15,305	81,94	1,34780	1.867
14	16,969	92,56	1,34973	1,862

On obtient des résultats également négatifs, touchant la complexation ou l'hydrolyse, dans le cas où l'on envisage la variation de la réfraction (R) de la solution et non la variation de l'indice de réfraction.

On a calculé la réfraction (R) des solutions de $UO_2(NO_3)_2$ à différentes concentrations en connaissant les données densimétriques,[7] à l'aide de la formule :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{d},$$

où n et d représentent l'indice de réfraction respectivement la densité de la solution, x_1 et x_2 la fraction molaire du nitrate d'uranyle et de l'eau, M_1 et M_2 — le poids moléculaire du nitrate d'uranyle et de l'eau. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 3.

Tableau 3

La réfraction des solutions de $UO_2\,(NO_3)_2$ à 25,0 °C

N° corr.	$x \cdot 10^4$	d_4^{25}	R
1	2,3095	1,0013	3,718
2	5,097	1,0063	3,727
3	9,148	1,0136	3,739
4	13.002	1,0205	3,750
5	17,793	1,0291	3,765
6	26,971	1,0457	3,791
7	29,084	1,0495	3,797
8	37,79	1,0646	3,824
9	45,62	1,0783	3,848
10	54,91	1,0945	3,875
11	63,18	1,1088	3,900
12	72,43	1,1248	3,928
13	81,94	1,1410	3,956
14	92,56	1,1590	3,988

2. LA VARIATION DE L'INDICE DE RÉFRACTION DANS LE SYSTÈME TERNAIRE $UO_2(NO_3)_2 - NaNO_3 - H_2O$ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION $NaNO_3$

On a étudié la variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration du nitrate de sodium ($c = 0 - 1M$), le contenu de la solution en UO_2^{2+} étant maintenu constant ($c = 0{,}1\ M$). La méthode interférométrique n'a pas permis de mettre en évidence les complexes $UO_2\,(NO_3)_x^{2-x}$ dans la solution, bien que la littérature indique la formation de tels complexes ($x = 1{,}2{,}3$).[8]

---

[7] I. I. Lipilina, «Uranil i ego soedineniia », Izd. Akad. nauk SSSR, Moscou, 1959, p. 208.

[8] H.A.C. McKay, *Chem. and Ind.*, **51**, 1549 (1954) ; R. H. Betts et R. K. Michels, *J. Chem. Soc. Suppl. Issue*, **1949**, 286 ; A. M. Rozen, *Atomnaia Energ.*, **1957**, 445 ; N. P. Komar et Z. A. Tretiak, *Zhur. analit. Khim.*, **10**, 236 (1955) ; R. E. Connick et Z. Z. Hugus, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 6012 (1952).

3. LA VARIATION DE L'INDICE DE RÉFRACTION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

S. S. Joshi et D. P. Joshi, [9] employant la méthode réfractométrique, ont constaté que, dans le cas des solutions de Na_2CO_3, $MgSO_4$, Na_2SO_4 et $ZnSO_4$, apparaissent des anomalies sur la courbe indice de réfraction — température, correspondant à la température de transition des cristallohydrates respectifs.

On sait que le nitrate d'uranyle forme des cristallohydrates avec 2, 3, 6 et 24 molécules de H_2O, et la température de transition entre le tri- et l'hexahydrate est autour de 60°. [10]

En vertu de ces données, nous avons essayé de déterminer le point de transition pour $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O \rightarrow UO_2(NO_3)_2 . 3H_2O$ en solution aqueuse, en déterminant à l'aide de l'interféromètre la variation de l'indice de réfraction en fonction de la température, pour une solution de $UO_2(NO_3)_2$, de concentration $x = 34{,}9.10^{-4}$ (tableau 4).

Tableau 4

Les valeurs de l'indice de réfraction de la solution de UO_2 $(NO_3)_2$ ($x = 34{,}9.10^{-4}$), en fonction de la température

N° corr.	t°C	Δ $n \cdot 10^{-5}$
1	14,1	675,4
2	21,05	668,5
3	25,0	665,6
4	29,7	662,4
5	34,2	659,9
6	39,9	656,3
7	44,8	654,6
8	49,5	653,8
9	54,5	653,8
10	59,4	654,5

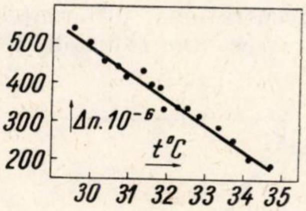


Fig. 1

Dans l'intervalle 14—62° on ne remarque aucune anomalie semblable à celle qu'a observée S. S. Joshi sur la courbe indice de réfraction — température.

A la suite de ces observations, on a répété les mesures interférométriques pour une solution de Na_2CO_3 1 *M* et Na_2SO_4 1 *M*, mais on n'a pas décelé d'anomalies sur la courbe indice de réfraction — température, caractéristiques aux points de transition de ces combinaisons.

Les mesures ont été faites de la manière suivante : on a déterminé la variation de l'indice de réfraction de 0,2 à 0,2° avec une paire de cuves de 2 cm, ce qui permet une précision de $\Delta n = \pm 1.10^{-6}$; en employant comme solution de comparaison une solution de NaCl presque isoréfractable (indice de réfraction identique), qui n'a pas de point de transition. Les écarts maximaux de la ligne droite indice de réfraction — température sont autour de 20.10^{-6} (fig. 1).

---

[9] S. S. Joshi et D. P. Joshi, *J. Indian Chem. Soc.*, **35**, 553 (1958).

[10] W. L. Marschall, J. S. Gill et C. H. Secoy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1867 (1951).

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 399–405 (1965)

4. LE TITRAGE INTERFÉROMÉTRIQUE DES SOLUTIONS DE NITRATE D'URANYLE PAR DU NaOH

Lorsqu'on alcalinise une solution de $UO_2(NO_3)_2$, une hydrolyse a lieu, qui conduit à la formation d'un précipité d'hydroxyde d'uranyle. Divers auteurs indiquent une variété riche en ions, qui peuvent se former au cours de l'alcalinisation. C'est ainsi que l'on prend en considération comme produits d'hydrolyse : $U_2O_5^{2+}$, $U_3O_8^{2+}$, $UO_2(OH)^+$, $U_3O_8(OH)^+$, $U_3O_8(OH)_2$, $U_3O_8(OH)_3^-$, etc.[11]

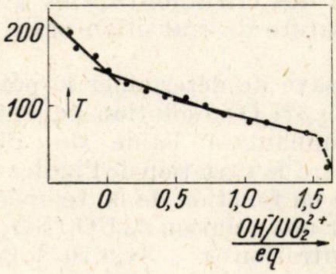


Fig. 2

Dans un travail antérieur,[5] on a démontré que la variation de l'indice de réfraction indique la formation des isopolycombinaisons dans le cas de l'acidulation des solutions aqueuses de chromate de potassium, de molybdate de sodium et de tungstate de sodium.

Dans le travail présent, on a étudié la variation de l'indice de réfraction par l'alcalinisation des solutions de $UO_2(NO_3)_2$ de concentrations différentes, entre 0,02—0,1 *M* (acidulées par du HNO_3), avec une solution de NaOH (fig. 2—4).

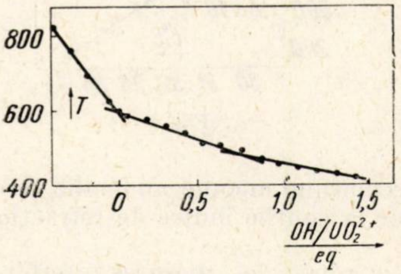


Fig. 3

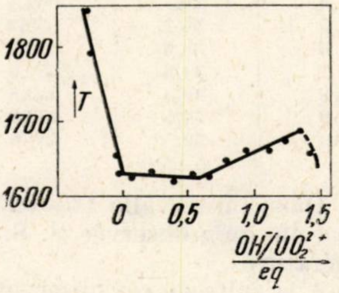


Fig. 4

Afin d'avoir des conditions optima de travail, en d'autres termes pour que l'aspect des courbes soit aussi marqué que possible,[5] on a ajouté à chaque solution à étudier une certaine quantité de $NaNO_3$ comme électrolyte étranger (la quantité nécessaire a été établie expérimentalement). Étant donné que la différence de l'indice de réfraction (Δn), calculée à partir des valeurs lues sur le tambour de l'interféromètre (T), varie presque linéairement avec ces valeurs de T, la variation étant négligeable dans le cas présent, dans les figures 2—4 on a représenté la variation de *T* en fonction des ml de NaOH additionnés.

---

[11] J. Sutton, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **1**, 68 (1955) ; H. A. Hearne et A. G. White, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2168 ; S. Ahrland, *Acta Chem. Scand.*, **3**, 374 (1949) ; J. Sutton. *J. Chem. Soc. Suppl. Issue*, **1949**, 275 ; J. Faucherre, *Compt. rend.*, **227**, 1367 (1948).

Sur chaque courbe on observe 3 coudes ; le premier et le troisième sont prononcés et correspondent à la neutralisation de l'acide nitrique libre, respectivement à l'apparition du précipité dans la solution. Le deuxième coude est plus estompé (mais reproductible), et le rapport OH^-/UO_2^{2+} correspondant à ce coude ne peut pas être déterminé avec précision (il varie entre 0,7 et 0,8 OH^-/UO_2^{2+}). Ce point correspond probablement à la formation de l'ion diuranate. Le tableau 5 présente le rapport OH^-/UO_2^{2+} et le pH correspondant aux coudes des courbes des figures 2—4, pour les solutions de concentration mentionnée. Les mesures potentiométriques ont été faites sur une électrode de verre.

Tableau 5

N° corr.	conc. $UO_2(NO_3)_2$ mol/l	pH	OH^-/UO_2^{2+}
	Neutralisation de l'acide nitrique libre		
1	0,02	3,30	0
2	0,05	2,90	0
3	0,10	2,60	0
	Formation du biuranate (?)		
1	0,02	4,42	0,78
2	0,05	4,30	0,73
3	0,10	3,67	0,60
	Apparition du précipité		
1	0,02	5,30	1,53
2	0,05	4,91	1,63
3	0,10	4,28	1,33

En conclusion, on constate que le titrage interférométrique par une solution alcaline indique la formation d'un seul polymère (probablement le diuranate) jusqu'à l'apparition du précipité et que cette méthode de titrage peut être employée pour le dosage d'un éventuel acide libre en présence de nitrate d'uranyle.

Revue Roumaine de chimie, **10**, 399—405 (1965)

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 407–420 (1965)

ÜBER KOMPLEXE BERYLLIUMOXALATE

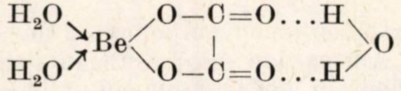
C. DRĂGULESCU, P. TRIBUNESCU und I. MENESSY

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Fakultät für Chemie,
Technische Hochschule, Timişoara

Eingegangen am 15. Oktober 1964

In vorliegender Arbeit werden die Komplexierungsgleichgewichte zwischen Be^{2+} und $C_2O_4^{2-}$ in wäßriger Lösung durch Messen der Ultraviolettabsorption untersucht. Die Versuchsergebnisse beweisen die Bildung einer komplexen Verbindung – BeC_2O_4 mit der Unbeständigkeitskonstante $K_{BeC_2O_4} = 5{,}5 \cdot 10^{-4}$. Die Untersuchungen der Löslichkeit sowie der IR-Spektren der Verbindungen $[Be(C_2O_4)_2]\,Me_2^{I}$ bestätigen deren komplexe Natur. Aus den Daten der IR-Spektren wurde für die Bindung Be-O in Berylliumoxalaten ein Kovalenzgrad von 40% gefunden.

Die ersten Hypothesen über die komplexe Natur der Berylliumoxalate sind Sidgwick und Lewis [1] zu verdanken, die auf Grund kryoskopischer sowie die Leitfähigkeit, Dichte und Viskosität betreffende Messungen Berylliumoxalat folgendermaßen formulieren:



Diese Formel entspricht der in festem Zustand isolierten Substanz $BeC_2O_4 \cdot 3H_2O$, und berücksichtigt die Tetrakoordination des Be^{2+}. Von denselben Autoren wird in Lösung das Vorhandensein folgenden autokomplexen Gleichgewichts zugelassen:

$$2\,BeC_2O_4 \rightleftarrows Be^{2+} + [Be(C_2O_4)_2]^{2-}$$

Von diesen Daten ausgehend wird für Berylliumoxalat die Formel $[Be(H_2O)_4]\,[Be(C_2O_4)_2\,(H_2O)_2]$ [2] angegeben, entsprechend dem Berylliumsalz der Berylliumoxalsäure. Als Salze dieser Säure werden auch die Doppelsalze des Berylliums und der Alkalimetalle betrachtet.

Andere Forschungen, in geringer Anzahl, über die Berylliumoxalate, beweisen gleichfalls die komplexe Natur der Bindungen in diesen Substanzen. So wurde mit Hilfe der Leitfähigkeit die Bildung eines Komplexes zwischen Be^{2+} und $H_2C_2O_4$ im Verhältnis 1 : 1 festgestellt, dessen Unbeständigkeitskonstante den Wert von $6{,}94.10^{-4}$ bei 23° hat, und die Hypothese der Bildung eines Autokomplexes wieder aufgenommen.[3] Ebenso wurde auf Grund thermometrischer, kryoskopischer und die Leitfähigkeit betreffender Untersuchungen der Fluoberylliumoxalate[4] festgestellt, daß diese Verbindungen nach folgendem Schema dissoziieren:

---

[1] Sidgwick und Lewis, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 2539.

[2] P. Pascal, « Nouveau traité de Chimie Minérale », éd. Masson & Cie. Paris, 1958, S. 120.

$$[BeF_2C_2O_4]^{2-} \rightleftarrows BeF_2 + C_2O_4^{2-}$$

und folglich die Bindung zwischen Be^{2+} und $C_2O_4^{2-}$ schwächer ist als die Bindung Be — F.

Die Untersuchungen über die Bildung der Berylliumoxalate durch Messen des Zunehmens der Azidität infolge der Komplexierungsreaktion,[5] bestätigen die Entstehung einer Verbindung im Verhältnis 1 : 1, für welche die Autoren die Formulierung BeC_2O_4 oder $BeC_2O_4H^+$ vorschlagen.

Das Vorhandensein koordinativ gesättigter Oxalatkomplexe des Be^{2+} in wäßriger Lösung, in welchen das Verhältnis $Be : C_2O_4$ 1 : 2 ist, wird in der Literatur nicht erwähnt. Das Vorhandensein dieser Komplexe in Lösung ist nur in nichtwäßrigen Lösungsmitteln bewiesen worden. So wurde durch das Studium der Extraktion des Berylliums mittels tertiärer Amine aus Chloroformlösungen festgestellt, daß in der Gegenwart von $C_2O_4^{2-}$ Beryllium in Form einer Komplexverbindung extrahiert wird:

$$[Be(C_2O_4)_2]\ [NH(iso - C_8H_{15})_3]_2.$$ [6]

Ziel unserer Forschungen war das Studium der Gleichgewichte in dem System $Be^{2+} - C_2O_4^{2-} - H^+$, die Bestimmung der Stabilität und der Existenzbereiche der Komplexe in wäßriger Lösung, die sich in diesem System bilden.

Die Reaktion zwischen den Komponenten des Systems wurde durch Messen der optischen Absorption der Lösungen verfolgt.

Um das Vorhandensein von Komplexen in dem untersuchten System zu bestätigen wurden die UV-Absorptionskurven (220 — 360 mμ) der Berylliumperchlorat- und der Oxalsäure-Lösungen bei verschiedenen pH-Werten sowie die ihrer Gemische aufgenommen. Die Messungen wurden mit einem VSU-Spektrophotometer K. Zeiss Jena ausgeführt. Die pH-Werte der Proben wurden mit Hilfe eines pH-Meßgerätes „Radiometer" bestimmt, wobei eine Glas- und Kalomelelektrode benutzt wurde. Die pH-Werte wurden durch Zugaben von $HClO_4$ oder NaOH korrigiert.

Die Berylliumperchlorat-Lösungen absorbieren praktisch kein Licht in dem Intervall von 240 bis 360 mμ. Die Absorptionskurven der Lösungen, die $C_2O_4^{2-}$ und $(Be^{2+} + C_2O_4^{2-})$ enthalten, sind in Abbildung 1 dargestellt.

---

[3] Arun K. Bhatthacharga und G. S. Rao, *J. Univ. Saugar, Pt. II*, **A8**, 21 (1959); *Chem. Abstr.*, **57**, 10750 i (1962).

[4] Apurba Kumar Sen Gupta, *J. Indian. Chem. Soc.*, **37**, 547 (1960).

[5] I. V. Tananaev und E. P. Seglova, *Zhur. neorg. Khim.*, **6**, 1365 (1957).

[6] H. J. de Bruin, D. Kairaitis und R. B. Temple, *Australian J. Chem.*, **15**, 457 (1962); *Chem. Abstr.*, **58**, 1110 d (1963).

Wie aus der Abbildung hervorgeht, weist die Absorptionskurve in Gegenwart von Be^{2+}, bei 260 mμ ein charakteristisches Maximum auf. Da aber auch das Oxalat bedeutende Extinktionswerte bei dieser Wellenlänge besitzt, ist es nötig diese Tatsache bei der Verarbeitung der Versuchsergebnisse zu berücksichtigen.

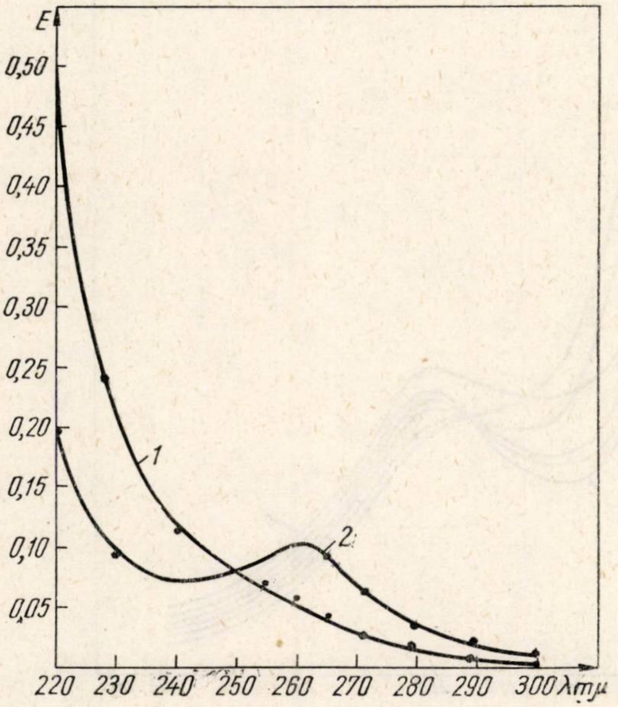


Abb. 1. — Absoptionskurven einiger Lösungen, folgender Zusammensetzung: *1*, $[C_2O_4Na_2] = 1{,}66 \times 10^{-2}$ m; *2*, $[Be(ClO_4)_2] = [C_2O_4Na_2] = 1{,}66 \times 10^{-2}$ m pH = 4, $l = 0{,}103$.

Die Wasserstoffionenkonzentration beeinflußt wesentlich die optische Absorption der Lösungen (Abb. 2). Dies ist in erster Reihe der Änderung des Absorptionscharakters in dem System $C_2O_4^{2-} - H^+$ zuzuschreiben, und zwar durch ein allmähliches Übergehen von $C_2O_4H_2$ in $C_2O_4H^-$ und $C_2O_4^{2-}$.[7] Wie aus unseren Bestimmungen hervorgeht, haben die Extinktions-pH-Kurven der Oxalsäurelösungen denselben Verlauf für alle zwischen 220 und 300 mμ befindlichen Wellenlängen und weisen zwischen pH = 2 und 3 ein Maximum auf, das dem vorherrschenden Existenzbereich des $C_2O_4H^-$ (Abb. 3) entspricht.

---

[7] A. K. Babko, „Fiziko-khimicheskii analiz kompleksnykh soedinenii v rastvorakh", Izd. Akad. nauk. USSR, Kiew, 1955.

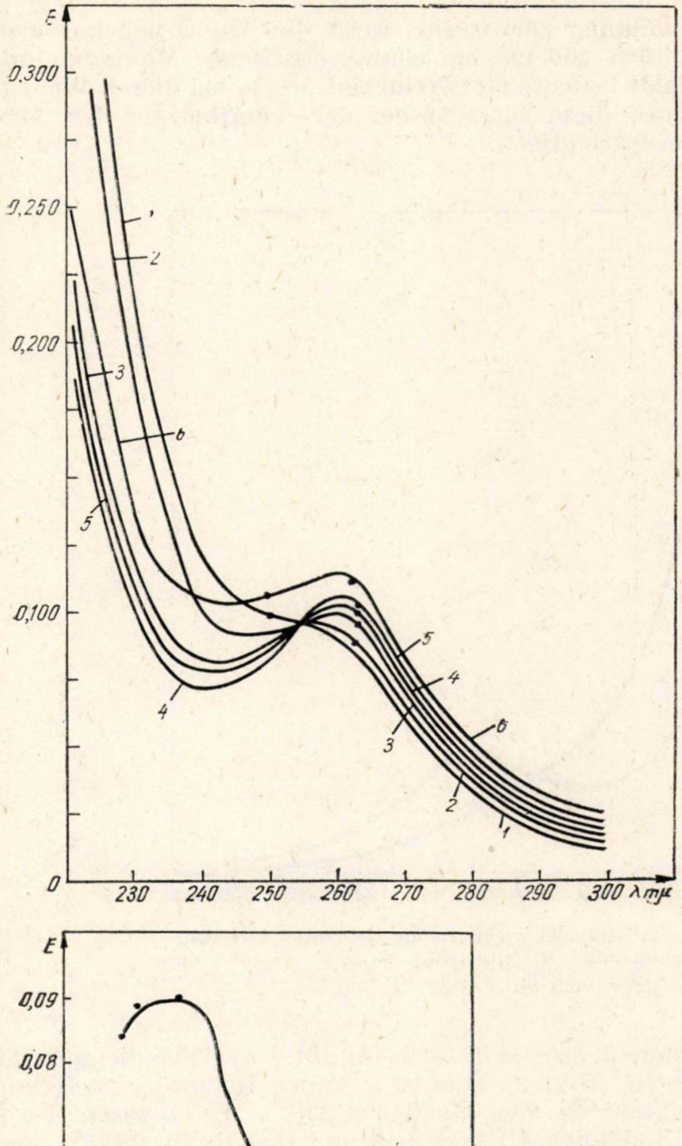


Abb. 2. — Absorptionskurven der Lösungen folgender Zusammensetzung : $[Be(ClO_4)_2] = [Na_2C_2O_4] = 1{,}66 \times 10^{-2}$ m pH : *1* — 1,7 ; *2*—2 ; *3*—3,1 ; *4*—4,1 ; *5*—4,8 ; *6* — 5,45 ; $l = 0{,}103$.

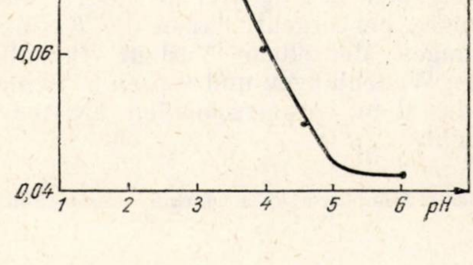


Abb. 3. — Abhängigkeit der Extinktion der $C_2O_4Na_2$-Lösung vom pH-Wert. $[C_2O_4Na_2] = 1{,}66 \times 10^{-2}$ m ; $l = 0{,}103$ cm ; $\lambda = 260$ mμ.

Um die Verbindungsverhältnisse zwischen Be^{2+} und $C_2O_4^{2-}$ in wäßriger Lösung zu bestimmen wurden die isomolaren Serien von $Be(ClO_4)_2$- und $C_2O_4Na_2$-Lösungen bei verschiedenen pH-Werten untersucht. Für die verschiedenen Serien wurde die Konzentration der Lösungen von 10^{-1} bis zu 2.10^{-2} m verändert. (Es wurde versucht auch bei größeren Konzentrationen zu arbeiten, jedoch scheidet sich in diesem Falle die schwerlösliche Verbindung $[Be(C_2O_4)_2]Na_2$ aus der Lösung aus. Die größte Niederschlagsmenge wird aus der Probe erhalten, in der das Verhältnis $Be(ClO_4)_2 : C_2O_4Na_2 = 1 : 2$). In dem pH-Bereiche von 2 bis 5 haben die Kurven der isomolaren Serien dieselbe Form, unabhängig von den Konzentrationen der Komponenten innerhalb der erwähnten Grenzwerte. In Abbildung 4 ist bei pH = 5 die Kurve einer isomolaren Serie von der Konzentration $[Be(ClO_4)_2] + [C_2O_4Na_2] = 4.10^{-2}$ m bei $\lambda = 260$ und 240 mμ dargestellt.

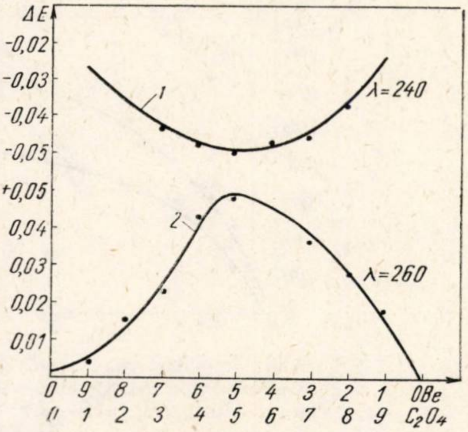


Abb. 4. — Änderung von ΔE im System $Be(ClO_4)_2 - C_2O_4Na_2$ $[Be(ClO_4)_2 + [C_2O_4Na_2] = 4 \times 10^{-2}$ m ; pH = 5 ; $l = 0{,}103$.

Infolge der beträchtlichen Absorption des Oxalats wurde als charakteristische Eigenschaft des Systems nicht die Extinktion der Proben, sondern die Abweichung von der Additivität der Extinktionen angenommen,[7,8] nämlich die Differenz :

$$\Delta E = E_1 - E_2$$

wobei E_1 die Extinktion der Probe bezeichnet, die beide Komponenten Be^2 und $C_2O_4^{2-}$ enthält, E_2 die Extinktion einer Probe, die $C_2O_4^{2-}$ in derselben Konzentration, wie in der vorhergehenden Probe enthält.

Das Diagramm zeigt die Bildung einer Verbindung an, in der das Verbindungsverhältnis 1 : 1 ist. Dieses Verhältnis entspricht sowohl BeC_2O_4, als auch anderen, in der Literatur erwähnten möglichen Formen $[Be(C_2O_4)_2]Be$ und $BeC_2O_4H^+$.

Die Inflexion der Kurve bei $\lambda = 260$ mμ kann infolge der Bildung einer Additionsverbindung zwischen Be^{2+} und BeC_2O_4 entstanden sein, aber auch infolge einer Nichtadditivität der Extinktionen der Lösungen von BeC_2O_4; $Be(ClO_4)_2$ und $C_2O_4Na_2$ in diesem Spektralbereich, die von anderen Ursachen als der chemischen (stöchiometrischen) Wechselwirkung bestimmt sind.

Der unterschiedliche Verlauf der Kurven für $\lambda = 240$ mμ und 260 mμ ist dem größeren molaren Extinktionskoeffizienten des freien Oxalats,

---

[8] A. K. Babko und L. I. Dubonenko, *Zhur. neorg. Khim.*, **6**, 1294 (1957).

als dem des Komplexes bei 240 mμ und einem umgekehrten Verhältnis bei 260 mμ zu verdanken.

Aus dem Ausdruck der Abweichung von der Additivität der Extinktionen $\Delta E = E_1 - E_2$ $\Delta E = \varepsilon_1\, lx + \varepsilon_{C_2O_4}\, l\,(C - x) - \varepsilon_{C_2O_4} Cl = xl\,(\varepsilon_1 - \varepsilon_{C_2O_4})$ folgt, daß für $\varepsilon_1 > \varepsilon_{C_2O_4}$ ΔE positiv, dagegen für $\varepsilon_1 < \varepsilon_{C_2O_4}$ ΔE negativ sein wird. In diesem Ausdruck bezeichnen

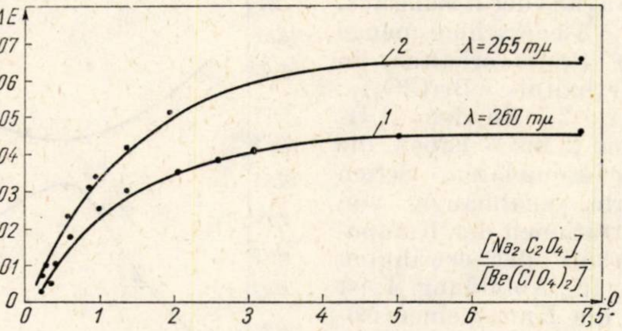


Abb. 5. — Änderung von ΔE in Abhängigkeit von der Konzentration des Natriumoxalats. $[Be(ClO_4)_2] = 1{,}66 \times 10^{-2}$ m; $l = 0{,}103$cm, pH = 3,1 *1*, — λ = 260 mμ; *2*, — λ = = 265 mμ.

— ε_1 und x den molaren Extinktionskoeffizienten bzw. die Konzentration des gebildeten Komplexes,

— $\varepsilon_{C_2O_4}$ den mittleren molaren Extinktionskoeffizienten für das Gleichgewichtsystem $C_2O_4H_2 - C_2O_4H^- - C_2O_4^{2-}$, das für einen gegebenen pH-Wert konstant ist und als eine Charakteristik des Systems verwendet werden kann,

— C die Gesamtkonzentration des Oxalats.

Zur Überprüfung der obigen Ausführungen und zur Bestimmung der Unbeständigkeitskonstante wurden auch Serien von Lösungen untersucht, in denen die Konzentration des Be^{2+} konstant gehalten wurde. In Abbildung 5 ist die Änderung von ΔE in Abhängigkeit von der Konzentration dae Oxalats für eine Serie dargestellt, wo bei einer Konzentration des $Be(ClO_4)_2$ von $1{,}66.10^{-2}$ m ein pH von 3,1 beibehalten wurde. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß unter den gegebenen Bedingungen ein Komplex von verminderter Stabilität gebildet wird.

Die durch diese Bestimmungen erhaltenen Daten ermöglichen es die Gleichgewichtskonstante für die Bildungsreaktion der Komplexverbindung zu berechnen. Für die Berechnungen verwendeten wir die von A. K. Babko vorgeschlagene Methode.[7] Zieht man in Betracht, daß in dem Konzentrationsbereiche, in welchem ΔE konstant bleibt das gesamte Be^{2+} als Komplex gebunden ist, so folgt:

$$x = \frac{\Delta E_i}{\Delta E_n}\, C_{Be} \qquad (1)$$

wo ΔE_i den Wert von ΔE für einen beliebigen Punkt der Kurve bezeichnet, ΔE_n den ΔE entsprechenden Stufenwert, und C_{Be} die Anfangskonzentration des Be^{2+}.

Insofern aus den obigen Ausführungen die Bildung eines einzigen Komplexes im Verhältnis von 1 : 1 folgt, ist ersichtlich, daß :

$$[Be^{2+}] = C_{Be} - x \tag{2}$$

$$[Ox] = C_{Ox} - x \tag{3}$$

wobei C_{Ox} und $[Ox]$ die Gesamtkonzentrationen sämtlicher Formen bezeichnen, in denen sich das Oxalat in Lösung befinden kann ($C_2O_4H_2$, $C_2O_4H^-$ und $C_2O_4^{2-}$). Kombiniert man die Gleichungen (1), (2) und (3) und bezeichnet $\frac{\Delta E_i}{\Delta E_n} = r$, bzw. für jeden Punkt $\frac{C_{Ox}}{C_{Be}} = a$, so erhalten wir für die Gleichgewichtskonstante die Beziehung :

$$K = \frac{(1 - r)(a - r)}{r} C_{Be}$$

Die für K berechneten Werte sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1

Änderung von ΔE in Anhängigkeit von der Konzentration von $Na_2C_2O_4$. $[Be(ClO_4)_2] = 1,66 \times 10^{-2}$m, pH = 3,1 $l = 0,103$

$[Na_2C_2O_4]$	a	E_{260}	r	K	E_{265}	r	K
$6,6.10^{-3}$	0,4	0,011	0,244	8.10^{-3}	0,014	0,22	$10,6.10^{-3}$
10^{-2}	0,6	0,017	0,38	$7,5.10^{-3}$	0,023	0,354	$8,9.10^{-3}$
$1,5.10^{-2}$	0,9	0,021	0,46	$8,5.10^{-3}$	0,030	0,46	$8,5.10^{-3}$
$1,66.10^{-2}$	1	0,025	0,53	$6,8.10^{-3}$	0,033	0,51	$7,8.10^{-3}$
$2,33.10^{-2}$	1,4	0,0295	0,655	$6,7.10^{-3}$	0,041	0,63	$7,5.10^{-3}$
$3,33.10^{-2}$	2	0,034	0,76	$6,5.10^{-3}$	0,043	0.75	$6,8.10^{-3}$
4.10^{-2}	2,4	0,038	0,84	5.10^{-3}	0,052	0,80	$6,7.10^{-3}$

$K = 7,5.10^{-3}$

Nimmt man an, daß die komplexe Form in der Lösung BeC_2O_4 entspricht, so ergibt sich aus dem Ausdruck der Unbeständigkeitskonstante :

$$K_{BeC_2O_4} = \frac{[Be]\,[C_2O_4]}{[BeC_2O_4]} = K \frac{1}{\frac{[H^+]}{K_1} + \frac{[H^+]^2}{K_1K_2}} \text{ wo } K_1 \text{ und}$$

K_2 die Dissoziationskonstanten der $H_2C_2O_4$ sind. Setzt man die Werte $K = 7{,}5 \times 10^{-3}$, $[H^+] = 8 \times 10^{-4}$, $K_1 = 6{,}5 \times 10^{-5}$, $K_2 = 6{,}1 \times 10^{-2}$ ein, so erhält man :

$$K_{BeC_2O_4} = 5{,}5 \times 10^{-4}$$

Der für die Unbeständigkeitskonstante erhaltene Wert stimmt mit den durch die Leitfähigkeit erhaltenen Daten gut überein — 6,94 10^{-4} für 23°. [3]

Um die Natur der Verbindung aufzuklären, die sich im Verhältnis von 1 : 1 zwischen Be^{2+} und $C_2O_4^{2-}$ bildet, wurde die Änderung der Extinktion des Systems, das Berylliumperchlorat und Natriumoxalat enthält, in Abhängigkeit vom pH berechnet, in der Hypothese der Bildung sowohl von BeC_2O_4 als auch von $BeC_2O_4H^+$.

Sind die Extinktionen E_0 der Oxalatlösungen von der Konzentration C bekannt (die identisch mit der Konzentration der Proben in Natriumoxalat ist, die Be^{2+} enthalten) so kann man $l.\varepsilon_{C_2O_4}$ berechnen

$$l.\varepsilon_{C_2O_4} = \frac{E_0}{C}$$

Setzt man diesen Wert in die für ΔE festgesetzte Beziehung ein, so erhält man :

$$\Delta E = x\left(l\varepsilon_1 - \frac{E_0}{C}\right)$$

x erhält man aus dem Ausdruck der Gleichgewichtskonstanten der Bildungsreaktion des Komplexes :

$$K = \frac{(\mathrm{Be} - x)\,(C_{\mathrm{Ox}} - x)}{x}$$

Im Falle der Bildung von BeC_2O_4 ist die Gleichgewichtskonstante K vom pH abhängig, gemäß der Beziehung :

$$K = K_{BeC_2O_4}\left(1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{[H^+]^2}{K_1K_2}\right)$$ und im Falle der Bildung von

$$BeC_2O_4H^+ = K = K_{BeC_2O_4H^+}\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_2}\right).$$

Ist der Wert von K bei einem bestimmen pH bekannt, so kann man die Unbeständigkeitskonstante berechnen, und aus deren Wert, K für jedes einzelne pH.

Zur Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten des gebildeten Komplexes, ε_1, wurde die Änderung der Extinktion der Lösungen bei einer konstanten Konzentration von Natriumoxalat und einer veränderlichen Konzentration von $Be(ClO_4)_2$ verfolgt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 angeführt.

Berücksichtigt man, daß im konstanten Extinktionsbereich die Konzentration des Komplexes gleich mit der Konzentration des Oxalates ist, so erhält man für den molaren Extinktionskoeffizienten bei 260 mμ :

$$\varepsilon_1 = \frac{0{,}111}{1{,}66 \times 10^{-2} l} \text{ oder } \varepsilon_1 l = 6{,}6$$

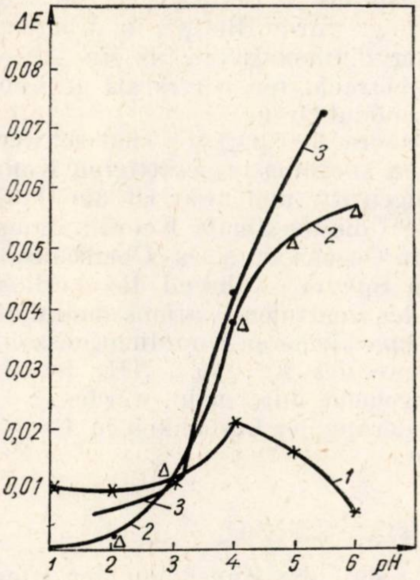


Abb. 6. – Änderung von ΔE in Abhängigkeit vom pH $[Be(ClO_4)_2] = [C_2O_4Na_2] = 1{,}66 \times 10^{-2}$ m ; $\lambda = 260$ mμ ; $l = 0{,}103$; *1*, berechnet für den Fall der Bildung von $BeC_2O_4H^+$; *2*, berechnet für den Fall der Bildung von BeC_2O_4 ; *3*, experimentelle Kurve.

Tabelle 2

Extinktion der Lösungen mit $[C_2O_4Na_2] = 1{,}66.10^{-2}$ m und veränderlicher Konzentration von $Be(ClO_4)_2$
pH = 3, $l = 0{,}103$, $\lambda = 260$ mμ

$[Be(ClO_4)_2]$ m	E
10^{-2}	0,085
$1{,}66.10^{-2}$	0,098
2.10^{-2}	0,101
3.10^{-2}	0,106
$3{,}33.10^{-2}$	0,110
5.10^{-2}	0,111
$6{,}66.10^{-2}$	0,111

Führt man die Berechnungen mit der Anfangskonzentration $C_{Be} = C_{Ox} = 1{,}66 \times 10^{-2}$ m aus, so erhält man die in Abbildung 6 dargestellten Ergebnisse, wobei Kurve *1* die Änderung von ΔE in der Hypothese der Bildung von $BeC_2O_4H^+$ vorstellt, Kurve *2* den Verlauf in der Hypothese der Bildung von BeC_2O_4 und Kurve *3* die Werte von ΔE, die aus den in Abbildung 2 und 3 dargestellten Versuchsergebnissen berechnet wurden.

Man sieht, daß der Verlauf der Kurven ΔE – pH, in Abhängigkeit von der Natur der Verbindung, die sich in der Lösung bildet, verschieden ist. Vergleicht man die berechneten Kurven mit der auf experimentellem Wege erhaltenen, so ist die gute Übereinstimmung der BeC_2O_4 entsprechenden Kurve mit der letzteren zu bemerken. Die Tatsache, daß die bei pH > 5 berechneten Werte für ΔE verschieden von den auf experimentellem Wege bestimmten sind, kann einer teilweisen Hydrolyse des BeC_2O_4 unter Bildung basischer Verbindungen zugeschrieben werden. In demselben Sinne könnte auch die Tatsache erklärt werden, daß bei einem pH > 5 die Absorptionskurven der Lösungen nicht mehr durch den für die übrigen Kurven gemeinsamen isosbestischen Punkt gehen (Abb. 2).

Aus den angeführten Tatsachen geht hervor, daß durch die Reaktion des Be^{2+}-Ions mit $C_2O_4^{2-}$ sich eine Verbindung bildet, deren einfachste Formulierung dem Berylliumoxalat entspricht — BeC_2O_4. Da in der Literatur manchmal, wie weiter oben gezeigt wurde, BeC_2O_4 in Übereinstimmung mit den Alkalisalzen der Berylliumoxalsäure als ein Autokomplex $[Be(C_2O_4)_2]Be$ formuliert wird, betrachteten wir es als notwendig die Natur des Komplexes in Lösung aufzuklären.

Die Alkalisalze der Berylliumoxalsäure $Be(C_2O_4)_2M_2^I$ sind schwerlösliche Verbindungen. Die schwerlöslichen koordinativ gesättigten Komplexe — wie es der Fall dieser Verbindungen ist (und zwar ist die Oxalsäure ein bidentierter Ligand, während Be^{2+} die maximale Koordinationszahl 4 hat) vermindern ihre Löslichkeit in Gegenwart eines Überschusses an Ligand und des Kations der äußeren Sphäre, während die Löslichkeit in Gegenwart eines Überschusses des zentralen Kations zunimmt, infolge der Bildung von Komplexen mit einer kleineren Koordinationszahl.

Die Löslichkeit der Berylliumoxalate des K^+, Na^+, NH_4^+ ist von uns in einer vorhergehenden Arbeit eingehend untersucht worden. [9] In der vorliegenden Arbeit wurde nur die Änderung der Löslichkeit in Gegenwart eines Überschusses an Be^{2+} verfolgt.

Aus der Reaktion :

$$Be^{2+} + [Be(C_2O_4)_2]M_2^I\,(s) \rightleftarrows 2BeC_2O_4$$

folgt gemäß dem Massenwirkungsgesetz, daß das Zunehmen der Konzentration an Be^{2+}-Ionen um das n-fache, zu einer Änderung bzw. zu einem Ansteigen der Löslichkeit von BeC_2O_4 um das n-fache führt.

Läßt man aber die Bildung eines Autokomplexes gemäß folgender Gleichung zu :

$$[Be(C_2O_4)_2]K_2\ (s) + Be^{2+} \rightleftarrows Be[Be(C_2O_4)_2]$$

so muß infolge der Umsetzungsreaktion die Änderung der Löslickheit in Abhängigkeit von der Konzentration des Be^{2+} linear sein.

Die Versuche wurden mit $[Be(C_2O_4)_2]K_2$ ausgeführt, das wie bereits angegeben worden ist, [9] durch Rekristallisation erhalten wurde, und dem eine Lösung von $Be(NO_3)_2$ zugefügt wurde. Nach einer bei 20° erfolgten Sättigung der Lösungen, wurde die Löslichkeit durch Bestimmung des $C_2O_4^{2-}$ in den gesättigten Lösungen festgesetzt. Die Ionenstärke wurde in allen Proben konstant gehalten und zwar gleich 2. Die bei $pH = 4$ erhaltenen Werte sind in Tabelle 3 angeführt.

Da, die in BeC_2O_4 oder $[Be(C_2O_4)_2]K_2$ ausgedrückte Löslichkeit mit dem zur Titrierung des durch Auflösen gebildeten Oxalats benötigten Volumens von $KMnO_4$ proportional ist, wurden in der Tabelle das Verhältnis der zur Titrierung verwendeten Mengen $KMnO_4$ in ml (n) in Vergleich zu dem Verhältnis der Konzentrationen des Be^{2+} in der Lösung (C_{Be}) angeführt.

---

[9] C. Drăgulescu, P. Tribunescu und I. Menessy, *Studii și Cercetări Ști. Chim. Baza Cercetări Ști. Timișoara*, **9**, 197 (1962).

Tabelle 3

Löslichkeit von $[Be(C_2O_4)_2]K_2$ in Gegenwart eines Überschusses von Be^{2+} in Lösungen mit pH = 4 und $i = 2$ Volumen der Lösungen 35 ml ; $t = 20°$

$Be(NO_3)_2 . 10^2$ m zugefügte Menge	0	2,86	8,58	14,30	17,16
ml $KMnO_4$ 0,1 n $F = 1{,}0516$ benötigt für 1 ml gesättigte Lösung	1,86	2,26	2,7	3,56	4,9
Be^{2+} durch Auflösen des Niederschlages gebildet	4,89	5,9	7,1	9,36	12,9
$Be^{2+} . 10^2$ m Gesamtmenge	4,89	8,76	15,68	23,66	30,06
$n_i : n_0$	1	1,22	1,45	1,80	2,6
$C_{Be,i} : C_{Be,0}$	1	1,7	3,2	4,85	6,25
$\sqrt{C_{Be,i} : C_{Be,0}}$	1	1,3	1,82	2,3	2,5

Aus den angeführten Daten folgt, daß $[Be(C_2O_4)_2]K_2$ sich wie eine schwerlösliche koordinativ gesättigte Komplexverbindung verhält. Es ist gleichfalls zu bemerken, daß die Änderung der Löslichkeit nicht mit der Berylliumkonzentration sondern in einer ziemlich guten Annäherung mit der Quadratwurzel dieser Größe proportional ist, was die Bildung der in Lösung befindlichen einfachen Verbindung BeC_2O_4 mit komplexem Charakter beweist, und nicht die eines Autokomplexes. Berücksichtigt man die Tatsache, daß eine Abhängigkeit im strengsten Sinne nicht im Verhältnis zur Gesamtkonzentration des Be^{2+} sondern zu dessen Gleichgewichtskonzentration erhalten wird, so kann die Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit den berechneten als befriedigend betrachtet werden.

Die Unbeständigkeitskonstante des Komplexes $[Be(C_2O_4)_2]K_2$ kann gemäß den Beziehungen zwischen den sukzessiven Dissoziationskonstanten berechnet werden.[7] Diesen Beziehungen entsprechend besteht für den Fall, daß das Zentralion und der Ligand zweiwertig sind und die Anzahl der koordinierten Liganden zwei beträgt, die Gleichung:

$$pK_1 = 2pK_2 \text{ oder } K_1 = K_2^2$$

Da

$$K_{BeC_2O_4} = K_1 = 5{,}5 \times 10^{-4}$$

$$K_2 = \sqrt{5{,}5 \times 10^{-4}} = 2{,}34 \times 10^{-2}$$

erhalten wir für die globale Unbeständigkeitskonstante

$$K_{[Be(C_2O_4)_2^{2-}]} = K_1K_2 = 1{,}3 \times 10^{-5}$$

Mit den erhaltenen Werten kann das Gleichgewichtsdiagramm des Systems $Be^{2+} - C_2O_4^{2-}$ berechnet werden. Berücksichtigt man nur die Komplexierungsgleichgewichte und vernachlässigt man die Nebenreaktionen, wie Hydrolyse, Polymerisierung, usw. so wird Beryllium in der Lösung in folgenden Formen zu finden sein : Be^{2+}, BeC_2O_4, $Be\,(C_2O_4)_2^{2-}$. Auf diese Weise :

$$C_{Be} = [Be^{2+}] + [BeC_2O_4] + [Be(C_2O_4)_2^{2-}]$$

Ersetzt man in dieser Gleichung die Konzentration, die einer jeden sich im Gleichgewicht befindenden Form entspricht, durch Ausdrücke die eine Funktion der Unbeständigkeitskonstanten sind, so erhält man :

$$C_{Be} = [Be^{2+}]\left[1 + \frac{[C_2O_4^{2-}]}{K_{BeC_2O_4}} + \frac{[C_2O_4^{2-}]^2}{K_{Be(C_2O_4)_2^{2-}}}\right]$$

$$C_{Be} = [Be^{2+}]\left[1 + \frac{[C_2O_4^{2-}]}{5{,}5.10^4} + \frac{[C_2O_4^{2-}]^2}{1{,}3.10^5}\right]$$

Auf Grund dieser Beziehungen wurde die prozentuelle Verteilung des Berylliums zwischen den 3 Gleichgewichtsformen berechnet und das in Abbildung 7 dargestellte Diagramm erhalten.

Zieht man z.B. die Löslichkeit von $Na_2[Be(C_2O_4)_2]$ [9] in Betracht und berechnet man $p_{C_2O_4}$ für die gesättigte Lösung dieses Komplexes, so ergibt sich, daß innerhalb des Intervalls von pH = 3—5 die Werte für $p_{C_2O_4}$ ungefähr der Zahl 2 entsprechen. Aus dem Gleichgewichtsdiagramm, Abbildung 7 ist ersichtlich, daß unter diesen Bedingungen nur ungefähr 30 % des in Lösung befindlichen Berylliums als $[Be(C_2O_4)_2]^{2-}$ gebunden sein wird, während der Rest von ungefähr 70 % als Be^{2+} oder BeC_2O_4 vorhanden ist. Berücksichtigt man, daß diese Tatsache der Überlagerung von zwei Faktoren zu verdanken ist, die das Vorhandensein von $[Be(C_2O_4)_2]^{2-}$ in der Lösung begrenzen, und zwar einerseits die geringe Löslichkeit des gebildeten Komplexes und andererseits die geringe Stabilität des komplexen Ions in wäßriger Lösung, so gelangt man zu der Schlußfolgerung, daß in diesem Medium $[Be(C_2O_4)_2]^{2-}$ nicht vorherrschend sein kann. Ein Zunehmen der Stabilität durch Auswechseln des Lösungsmittels kann die Verwirklichung solcher Bedingungen ermöglichen, in denen dieser Komplex vorherrschend werden kann, wie dies der Fall bei der Extraktion des Be^{2+} in Form komplexer Oxalate mittels tertiären Aminen aus Chloroformlösungen ist. [6] Weiter muß noch gezeigt werden, daß auch die in den Berechnungen vernachlässigten Erscheinungen, wie z.B. die Hydro-

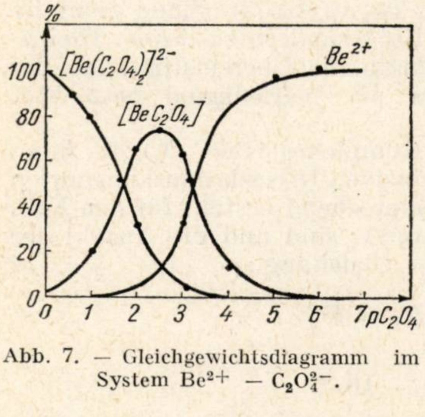


Abb. 7. — Gleichgewichtsdiagramm im System $Be^{2+} - C_2O_4^{2-}$.

lyse, noch mehr die Konzentration vermindern, in der $[Be(C_2O_4)_2]^{2-}$ in Lösung gefunden werden kann.

Aus den angeführten, den Komplex $[Be(C_2O_4)_2]^{2-}$ betreffenden Tatsachen folgt, daß dieser sich in wäßriger Lösung in verhältnissmäßig geringen Mengenverhältnissen gegenüber BeC_2O_4 und den Gleichgewichtformen des Oxalats $C_2O_4H_2$, $C_2O_4H^-$ $C_2O_4^{2-}$ befindet. Das Vorhandensein dieses Ions in gemischten Oxalaten des Berylliums mit Alkalimetallen wird durch die Zunahme deren Löslichkeit in Gegenwart eines Überschusses von Be^{2+} angezeigt, ein für die koordinativ gesättigten Komplexe charakteristisches Verhalten.

Die IR-Spektren der betreffenden kristallisierten Verbindungen weisen eine bedeutende Änderung der Absorptionsbanden dieser Oxalate im Vergleich mit den charakteristischen Banden des Oxalations auf, was die komplexe Natur dieser Verbindungen bestätigt, eine Tatsache, die übrigens auch in einer neueren Arbeit angezeigt wurde.[10]

Aus den IR-Spektren dieser Verbindungen — deren Studium Gegenstand einer künftigen Arbeit bildet — kann durch Vergleich mit den IR-Spektren der Alkalioxalate und des Äthyloxalats nach der von Mizushima und Quagliano vorgeschlagenen Methode [11] der Kovalenzgrad der Bindung Be—O in dem komplexen Oxalat berechnet werden.

Zu diesem Zweck wurden die den antisymmetrischen Valenzschwingungen B_{2g} und den symmetrischen Valenzschwingungen B_{3u} entsprechenden Frequenzen verwendet. Die gefundenen Frequenzen sind in Tabelle 4 angeführt.

Wendet man die Gleichung:

$$\% \text{ Kovalenz} = \frac{\nu'_{\text{Komplex}} - \nu'_{\text{Ion}}}{\nu'_{\text{Äthyloxalat}} - \nu'_{\text{Ion}}} \cdot 100$$

an, so erhält man für den Kovalenzgrad der Bindung Be — O aus $[Be(C_2O_4)_2]\ K_2$ den Wert von 40 %.

Tabelle 4

Frequenzen der antisymmetrischen Valenzschwingungen B_{2g} und der symmetrischen Valenzschwingungen B_{3u} für Natriumoxalat; Berylliumkaliumoxalat und Äthyloxalat. IR-Spektrograph 10 K. Zeiss Jena.

Verbindung	$\nu' B_{2g}$	$\nu' B_{3u}$
$Na_2C_2O_4$	1 640	1 325
$K_2[Be(C_2O_4)_2]$	1 700	1 276
C_2H_5-OOC | C_2H_5-OOC	1 780	1 190

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Durch das Studium der Ultraviolettabsorption von Lösungen, die $Be(ClO_4)_2$ und $Na_2C_2O_4$ enthalten, wurde in einem, die Werte zwischen 2 und 5 umfassenden pH-Bereich, die Bildung eines Komplexes festgestellt, in welchem das Verhältnis $Be : C_2O_4 = 1 : 1$.

Die Verarbeitung der Versuchsergebnisse führt zu der Schlußfolgerung, daß diese Komplexverbindung die Formel BeC_2O_4 besitzt. Für die Unbeständigkeitskonstante dieser Komplexverbindung wurde der Wert $K_{BeC_2O_4} = 5{,}5.10^{-4}$ gefunden.

---

[10] L. Kodlitz und K. Bauer, *Z. Chem.*, **3**, 312 (1963).

[11] J. Lewis und R. G. Wilkins, „Modern Coordination Chemistry", ed. Interscience Publishers Inc., New York, 1960, S. 384.

Das Studium der Löslichkeit der gemischten Oxalate des Berylliums mit Alkalimetallen in Gegenwart eines Überschusses von Be^{2+} beweist die komplexe Natur dieser Verbindungen, die Salze der Berylliumoxalsäure $M_2^I\ [Be(C_2O_4)_2]$ sind.

Die IR-Spektren der Berylliumoxalate von Na^+, K^+ NH_4^+ bestätigen die komplexe Natur derselben. Aus den Daten dieser Spektren wurde für die Bindung Be—O in diesen Komplexen ein Kovalenzgrad von 40% gefunden.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 421–424 (1965)

GRAVIMETRIC DETERMINATION OF RARE EARTHS WITH DIOXIMALEIC ACID

P. SPACU and MARIA MAVRODIN

Centre of Inorganic Chemistry of the Academy of the R.P.R., Bucharest

Received October 12, 1964

A new gravimetric method for the determination of rare earths by using dioximaleic acid as reagent has been developed.

The classical method, most frequently used for the gravimetric determination of rare earths, is based on the precipitation of their oxalates.

Besides, the literature quotes for the precipitation of rare earths a series of reagents such as: potassium ferrocyanide [1], murexide [2], pyrocatechol [3], cupferron and neocupferron [4], 8-hydroxyquinoline [5], mucic acid [6], etc.

The method presented in this work is based on the property of certain rare earths to form with the dioximaleic acid, in acid medium, precipitates (dioximaleates) practically unsoluble in water.

The alkaline metals, magnesium, iron, aluminium, manganese, cobalt and uranium do not interfere.

EXPERIMENTAL

The experiments performed in order to establish the optimum working conditions have stated the following essential facts for obtaining a quantitative precipitation:

a) the acidity of the reagent and of the precipitation medium;

---

[1] P. Spacu, *Z. analyt. Chem.*, **104**, 28 (1936).

[2] G. Beck, *Mikrochim. Acta*, **1**, 69 (1947).

[3] G. Beck, *Mikrochim. Acta*, **10**, 337 (1954).

[4] A. I. Popov and W. W. Wendlandt, *Analyt. Chem.*, **26**, 883 (1954).

[5] Th. I. Pirtea, *Z. analyt. Chem.*, **107**, 191 (1936).

[6] P. Spacu, M. Mavrodin, S. Şerban and E. Antonescu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **11**, 247 (1963).

b) the necessary excess of the reagent.

The determinations, carried with a ytterbium chloride solution (containing 0.01315 g Yb_2O_3/cc), at different pH between 1—6, have proved as most convenient the pH range of 3—4.

The precipitation in a strong acid solution (pH < 2) is not recommended, leading to an increase of the losses in rare earths (under these conditions a part of the dioximaleate passes in solution).

A weak acid medium (pH range 4.5—5) is to be avoided, as the fine-grained precipitate obtained is difficult to filter.

A certain excess of reagent (dioximaleic acid) is necessary in order to diminish the solubility of the rare earth dioximaleate, until a practically quantitative precipitate is obtained.

A too large excess of dioximaleic acid must be avoided, because it dissolves the rare earth precipitate.

In order to hinder the solubilisation of the rare earths dioximaleate, it is not advisable to use a too dilute solutions.

RECOMMENDED PROCEDURE

The aqueous acid solution (pH $= 3.5$) containing rare earth ions is treated under stirring and at cold with an aqueous saturated dioximaleic acid solution, brought with NH_4OH to pH$= 3.5$. The white precipitate of rare earths' dioximaleate is immediately decanted and then easily filtered off through a medium-porosity filter paper.

The precipitate is washed with a weakly dioximaleic acidulated water and then calcinated taking care to attain the sufficiently high temperature necessary to obtain the stable form of the oxides.

The determinations have been performed on lanthanum-, cerium-, samarium-, europium-, gadolinium, erbium and ytterbium chloride solutions with the following oxide concentrations :

Lanthanum chloride solution — 0.00975 g/cc

Cerium chloride solution — 0.00810 g/cc

Samarium chloride solution — 0.01834 g/cc

Europium chloride solution — 0.01190 g/cc

Gadolinium chloride solution — 0.01365 g/cc

Erbium chloride solution — 0.02375 g/cc

Ytterbium chloride solution — 0.01315 g/cc

The results are summarized in tables 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7.

Table 1

Determination of lanthanum

Test no.	La_2O_3 taken g	La_2O_3 weighed g	Δ g	Δ % g%
1	0.00975	0.00970	−0.00005	−0.51
2	0.01950	0.01950	—	
3	0.02925	0.02920	−0.00005	−0.17

Note. The calcination must be carefully effected, because the lanthanum oxide is partially transformed in hydrate and carbonate.

Table 2

Determination of cerium

Test no.	CeO_2 taken g	CeO_2 weighed g	Δ g	Δ% g%
1	0.00810	0.00807	−0.00003	−0.37
2	0.01620	0.01615	−0.00005	−0.30
3	0.02430	0.02425	−0.00005	−0.20

Table 3

Determination of samarium

Test no.	Sm_2O_3 taken g	Sm_2O_3 weighed g	Δ g	Δ % g%
1	0.00917	0.00915	−0.00004	−0.43
2	0.01834	0.01830	−0.00002	−0.10
3	0.02751	0.02745	−0.00006	−0.21

Table 4

Determination of europium

Test no.	Eu_2O_3 taken g	Eu_2O_3 weighed g	Δ g	Δ % g%
1	0.01190	0.01185	−0.00005	−0.42
2	0.01785	0.01780	−0.00005	−0.28
3	0.02380	0.02380	—	—

Table 5

Determination of gadolinium

Test no.	Gd_2O_3 taken g	Gd_2O_3 weighed g	Δ g	Δ% g%
1	0.01365	0.01370	+0.00005	+0.36
2	0.02047	0.02040	−0.00007	−0.34
3	0.02730	0.02725	−0.00005	−0.18

Table 6

Determination of erbium

Test no.	Er_2O_3 taken g	Er_2O_3 weighed g	Δ g	Δ% g%
1	0 01187	0.01180	−0.00007	−0.58
2	0.02375	0.02375	—	—
3	0.04750	0.04740	−0.00010	−0.21

Table 7

Determination of ytterbium

Test no.	Yb_2O_3 taken g	Yb_2O_3 weighed g	Δ g	Δ % g%
1	0.01315	0.01310	−0.00005	−0.38
2	0.02630	0.02630	—	—
3	0.03945	0.03938	−0.00007	−0.17—

The experimental data state that the Δ% diminishes with the increasing amount of the rare earths taken in analysis.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 25–428 (1965)

A METHOD FOR SEPARATING THE RARE EARTHS FROM URANIUM, IRON AND MANGANESE

P. SPACU and MARIA MAVRODIN

Centre of Inorganic Chemistry of the Academy of the R.P.R., Bucharest

Received October 12, 1964

A method for separating rare earths from uranium, iron and manganese by using dioximaleic acid as precipitating reagent is presented. In the established conditions, the rare earths precipitate quantitatively, whilst uranium, iron and manganese remain in solution as soluble complexes.

Owing to its special practical importance, the problem concerning the separation of rare earths from uranium, iron and manganese, the elements which frequently accompany them in ores, forms the object of numerous works of speciality.

In the classical procedure, the purification of rare earths from iron and manganese is performed through a series of alkaline precipitations at a controlled pH, while the removing of uranium, by the precipitation of rare earths with ammonium carbonate, which, in certain conditions, complexes quantitatively the uranium only.

For the separation of the rare earths from uranium, iron and manganese, the literature indicates also some other methods of precipitation, extraction with solvents, electrolysis, separation with ion exchangers, etc.

Thus, for the elimination of uranium are suggested : the precipitation of rare earths with a series of complexing reagents such as dibenzoylmethane [1], 2,5-dihydroxi-benzochinone [2], mucic acid [3], etc., extraction of the uranyl nitrate with organic solvents [4], separation on an Amberlite IR-120 column in a hydrogen cycle [5].

From the methods indicated in the literature for separating the rare earths from iron and manganese, the following are especially used : oxalic precipitation of rare earths in a strong acid medium [6] (for the elimination of iron), and the method of oxidation and hydrolysis in diluted sulphuric acid medium and in the presence of ammonium persulphate[7] (for the removing of the manganese).

---

[1] Gotte, *Z. Naturwiss.*, **1**, 377 (1946).

[2] B. D. Jain and S. P. Singhal, *J. Sci. Ind. Res. India*, **1913**, 494 (1960).

[3] P. Spacu, M. Mavrodin, S. Şerban and E. Antonescu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **11**, 247, 2 (1963).

[4] H. G. Short and W. L. Dutton, *Analyt. Chem.*, **20**, 1073 (1948).

[5] D. Purushotam, *Current Sci.* **29**, 308 (1960) ; *Chem. Abstr.*, **6**, 5387 (1962).

[6] W. Fresenius, vol. III, 1956, p. 252.

The method proposed in the present work for separating the rare earths from uranium, iron and manganese is based on the property of rare earths of forming with dioximaleic acid ($C_4O_6H_4$), in acid medium, precipitates (dioximaleates) practically insoluble in water[8]. In similar conditions, uranium, iron, manganese, cobalt, aluminium and magnesium remain in solution as complexes or as soluble salts.

The separation of rare earths from manganese and aluminium, as dioximaleates, although teoretically possible, is not significantly efficient, as the precipitate of the rare earth includes, even after two successive precipitations, sufficiently large amounts of magnesium and aluminium ions.

Good results have been obtained for the separation of the rare earths from uranium, iron and manganese.

EXPERIMENTAL

With the purpose of establishing the proper conditions for the separation of rare earths from uranium, iron and manganese, qualitative tests on lanthanum, praseodymium, samarium, europium, gadolinium, erbium and ytterbium were performed (The quantitative determinations on ytterbium only).

The acidity of the reagent and of the precipitation medium, as well as the amount of dioximaleic acid added, are important factors in obtaining an efficient seperation (conclusions drawn from the quantitative tests).

The low pH of the solution is necessary in order to obtain a good selectivity, but a $pH<2$ is not favourable, especially for dilute solutions, as rare earths'dioximaleate is soluble in mineral acids.

A $pH = 4.5-5$ is not desirable, favouring the formation of very fine precipitates, difficult to filtrate. The most convenient pH range, ensuring a complete and selective precipitation is $3-4$.

Another important factor for the efficiency of the separation is the quantity of dioximaleic acid to be added. Thus the quantity of dioximaleic acid must provide the total precipitation of the rare earths' ions and the complexation of uranyl, iron and manganese ions.

If the dioximaleic acid added is not sufficient, the rare earth dioximaleate could be partially dissolved in the presence of complexing ions, especially uranyl ions.

A certain excess of dioximaleic acid is also necessary to diminish the solubility of rare earths' dioximaleate until a practically quantitative precipitation is obtained. A too large excess of dioximaleic acid must be avoided, as it has a certain solving effect on the rare earths' precipitate.

RECOMMENDED PROCEDURE

The aqueous solution ($pH = 3-4$), containing uranium, iron and manganese ions of rare earths is treated at cold, under continuous stirring, with a saturated aqueous solution of dioximaleic acid, $pH=3-4$ (adjusted with NH_4OH).

---

[7] W. Fresenius, vol. III, 1956, p. 274.

[8] P. Spacu and M. Mavrodin, *Studii și Cercet. Chim., Acad. R.P.R.*, **13**, *5*, 421 (1965); *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 421 (1965).

A white precipitate of rare earths' dioximaleate is immediately obtained and the uranium, iron and manganese remain in solution as complexes (the iron ions form with dioximaleic acid a violet soluble complex, while the uranyl ions form a reddish-brown soluble complex).

After settling, the precipitate of rare earth dioximaleate is separated from the supernatant solution containing the contaminating elements by decantation and filtration through a medium textured filter paper.

The precipitate is washed with a dilute aqueous solution of dioximaleic acid, up to the disappearance from the filtrate of uranyl, iron and manganese ions.

Table 1

Test number	Composition of the initial mixture ml	Yb_2O_3 calculated in the initial test g	Yb_2O_3 found after separation g	Difference g
1	1.0 ml $YbCl_3$ 1.0 ml $UO_2(NO_3)_26H_2O$ 1.0 ml $FeSO_4\ 7H_2O$ 1.0 ml $MnSO_4$	0.01315	0.01310	−0.00005
2	1.0 ml $YbCl_3$ 2.0 ml $UO_2(NO_3)_26H_2O$ 1.0 ml $FeSO_47H_2O$ 1.0 ml $MnSO_4$	0.01315	0.01315	—
3	1.5 ml $YbCl_3$ 2.0 ml $UO_2(NO_3)_26H_2O$ 1.0 ml $FeSO_47H_2O$ 1.5 ml $MnSO_4$	0.01972	0.01980	+0.00008
4	2.0 ml $YbCl_3$ 2.0 ml $UO_2(NO_3)_26H_2O$ 0.5 ml $FeSO_47H_2O$ 1 ml $MnSO_4$	0.02630	0.02635	+0.00005
5	2.5 ml $YbCl_3$ 3.0 ml $UO_2(NO_3)_2\ 6H_2O$ 1.0 ml $FeSO_4\ 7H_2O$ 1.0 ml $Mn\ SO_4$	0.03287	0.03290	+0.00003
6	3.0 ml $YbCl_3$ 3.0 ml $UO_2(NO_3)_26H_2O$ 1.0 ml $FeSO_47H_2O$ 0.5 ml $MnSO_4$	0.03945	0.03950	+0.00005
7	3.0 ml $YbCl_3$ 1.0 ml $UO_2(NO_3)_26H_2O$ 0.5 ml $FeSO_47H_2O$ 1.0 ml $MnSO_4$	0.03945	0.03955	+0.00010

Observations. The solutions of $UO_2(NO_3)_2\ 6H_2O$, $MnSO_4$ and $FeSO_47H_2O$ are 10%; the $YbCl_3$ one is: 0,01315g Yb_2O_3/ml

In order to improve the separation by removing the uranyl, iron and manganese ions, which could be included in the rare earth's dioximaleate after the first precipitation, the precipitate enriched in rare earth is dissolved in a 1 : 3 hydrochloric acid solution and the separation is repeated. (The solution, brought to $pH = 3-4$ with NH_4OH, is precipitated with dioximaleic acid).

The control of the separation has been effected by the qualitative and quantitative analysis of the corresponding calcinated oxide, obtained after 2 successive separations.

The qualitative analysis reveals the absence in the precipitate of the uranyl ions (the reaction with oxime and potassium ferrocyanide) of Fe^{+2} (the reaction with potassium ferricyanide) and of Mn^{+2} (the reaction with potassium cyanide and ammonium sulphide).

The results obtained are given in table 1.

CONCLUSIONS

1. The dioximaleic acid may be used as reagent for the separation of rare earths from uranium, iron and manganese.
2. In order to obtain an efficient separation, two successive precipitations are needed.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 429–437 (1965)

SELS COMPLEXES AVEC L'ACIDE 5-NITROBARBITURIQUE. III

COMPLEXES DE L'ACIDE 5-NITROBARBITURIQUE AVEC LE CÉRIUM ET DES BASES PYRIDINIQUES

MARGARETA P. PONI, NICOLAE IORGA, MARCEL BOSTAN et IULIAN GABE

Institut de Chimie « P. Poni » de l'Académie de la R.P.R., Filiale de Jassy

Reçu le 17 octobre 1964

Nous avons synthétisé des complexes de l'acide 5-nitrobarbiturique avec le cérium et les bases : pyridine, α, β et γ-picoline, 2,4 et 2,6-lutidine et 2,4,6-collidine. On a établi le domaine de stabilité des complexes en utilisant l'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle. Des données de l'analyse thermogravimétrique on a calculé l'ordre de réaction et les énergies d'activation des réactions qui ont lieu pendant le traitement thermique.

Dans deux notes antérieures [1,2] nous avons décrit la synthèse de certains complexes de l'acide 5-nitrobarbiturique avec l'hexaméthylènetétramine et les métaux barium, lanthane et cérium en présentant une étude, par voie thermogravimétrique, thermodifférentielle, spectrophotométrique en I.R. et par diffraction avec les rayons X, des complexes obtenus.

Nous continuons cette étude dans le présent ouvrage, en donnant les résultats de nos recherches sur les sels complexes formés par l'acide 5-nitrobarbiturique avec le cérium et des bases du groupe de la pyridine : pyridine, α, β, γ-picoline, 2,4- et 2,6-lutidine et 2,4,6-collidine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

On traite à chaud une solution dans l'eau d'acide 5-nitrobarbiturique (1,8 g) avec une solution de base (pyridine, α, β, γ-picoline également dans l'eau ou 2,4-2,6-lutidine ou 2,4,6-collidine dans le méthanol) (1,5 ml). On ajoute à ce mélange, à chaud, une solution d'azotate de cérium (2,5 g). Un précipité apparaît immédiatement, on agite et l'on filtre à la trompe à vide après quelques heures ou le lendemain. On lave le précipité à l'eau, au méthanol et, à la fin, une fois à l'éther. Les substances séchées à l'air ont une teinte bleu pâle. On a mis en évidence qualitativement les composants des complexes.

---

[1] Marg. Poni, N. Iorga et M. Bostan, *Studii şi Cercetări Şti., Chim., Fil. Iaşi*, **11**, 19 (1963).

[2] Marg. Poni, M. Bostan, N. Iorga et I. Gabe, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 575 (1964).

Résultats analytiques :

$(C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3(C_5H_5N)_2 7\cdot H_2O$	Ce% *calc.* 16,87 ; *trouv.* 17,06	
	N% *calc.* 15,18 ; *trouv.* 15,25	
$(C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3\ \alpha\ (C_5H_4NCH_3)_2 . 7H_2O$	Ce% *calc.* 16,32 ; *trouv.* 16,40	
	N% *calc.* 14,69 ; *trouv.* 14,88	
$(C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3\ \beta(C_5H_4NCH_3)_2 . 6H_2O$	Ce% *calc.* 16,67 ; *trouv.* 16,67	
	N% *calc.* 15,00 ; *trouv.* 15,40	
$(C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3\ \gamma C_5H_4NCH_3 . 9H_2O$	Ce% *calc.* 17,49 ; *trouv.* 16,92	
	N% *calc.* 13,98 ; *trouv.* 14,36	
$(C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3\ 2,4\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2 . 9H_2O$	Ce% *calc.* 17,18 ; *trouv.* 16,84	
	N% *calc.* 13,74 ; *trouv.* 13,91	
$(C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3\ 2,6\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2 \cdot 9H_2O$	Ce% *calc.* 17,18 ; *trouv.* 17,02	
	N% *calc.* 13,75 ; *trouv.* 14,15	
$(C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3\ 2,4,6\text{-}C_5H_2N(CH_3)_3 . 8H_2O$	Ce% *calc.*17,27 ; *trouv.* 17,17	
	N% *calc.* 13,81 ; *trouv.* 13,71	

Les substances utilisées dans ce travail ont été des réactifs p.a.

Pour les analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles, nous avons utilisé l'appareillage et les dispositifs cités dans les notes antérieures 1 et 2.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les représentations graphiques des courbes thermogravimétriques pour les complexes étudiés sont données dans les figures 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 (courbe I).

La vitesse de chauffage du four a été de 10°C/min. L'analyse thermogravimétrique des complexes montre que les substances perdent en poids par déshydratation complète dans un seul intervalle de température conformément aux réactions suivantes :

$$(C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3\ (C_5H_5N)_2 7H_2O \xrightarrow{95-208} (C_4H_2O_5N_3)_2\ CeNO_3(C_5H_5N) + C_5H_5N + 7\ H_2O \tag{1}$$

$$(C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3\ (C_5H_4NCH_3)_2\ 7H_2O \xrightarrow{81-195} (C_4H_2O_5N_3)_2\ CeNO_3\ \alpha\ (C_5H_4NCH_3) + \alpha C_5H_4NCH_3 + 7\ H_2O \tag{2}$$

$$(C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3\ (C_5H_4NCH_3)_2\ 6H_2O \xrightarrow{76-196} (C_4H_2O_5N_3)_2\ CeNO_3\ \beta C_5H_4NCH_3 + \beta C_5H_4NCH_3 + 6H_2O \tag{3}$$

$$(C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3\ C_5H_4NCH_3\ 9H_2O \xrightarrow{70-195} (C_4H_2O_5N_3)\ CeNO_3\ \gamma\ C_5H_4NCH_3 + 9\ H_2O \tag{4}$$

$$(C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3\ 2,4\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2\ 9H_2O \xrightarrow{81-195} (C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3 \cdot 2,4\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2 + 9\ H_2O \tag{5}$$

$$(C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3\ 2,6\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2\ 9\ H_2O \xrightarrow{104-220} (C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3 \cdot 2,6\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2 + 9H_2O \tag{6}$$

$$(C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3\ 2,4,6\text{-}C_5H_2N(CH_3)_3\ 8H_2O \xrightarrow{86-222} (C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3 \cdot 2,4,6\text{-}C_5H_2N(CH_3)_2 + 8H_2O \tag{7}$$

Les échantillons analysés après cet intervalle de perte en poids montrent une variation du pourcentage en azote correspondante pour les complexes avec la pyridine et picoline à une perte d'une molécule de base et de toutes les molécules d'eau, tandis que pour les autres complexes seulement à la perte de toutes les molécules d'eau.

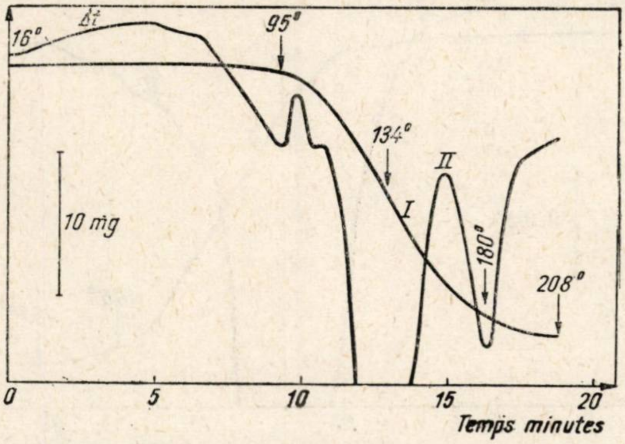


Fig. 1. — La courbe thermogravimétrique (I) et thermodifférentielle (II) du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3(C_5H_5N)_2 . 7H_2O$.

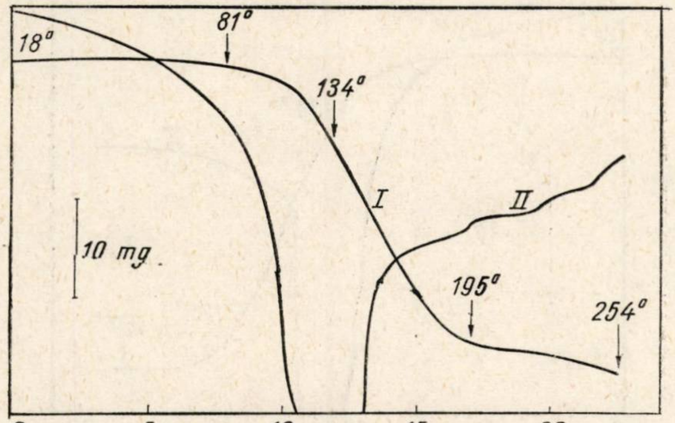


Fig. 2. — La courbe thermogravimétrique (I) et thermodifférentielle (II) du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3\alpha(C_5H_4NCH_3)_2 . 7H_2O$.

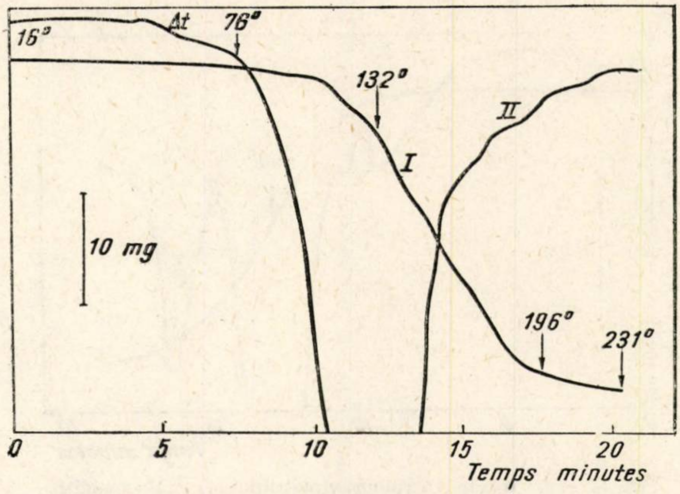


Fig. 3. — La courbe thermogravimétrique (I) et thermodifférentielle (II) du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3\beta(C_5H_4NCH_3)_2.6H_2O$.

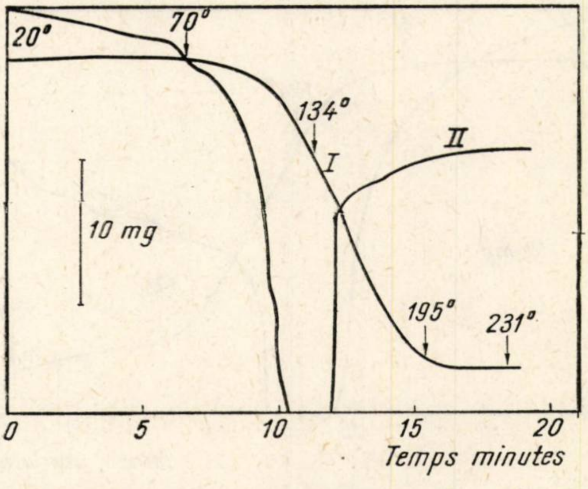


Fig. 4. — La courbe thermogravimétrique (I) et thermodifférentielle (II) du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_2$ $CeNO_3\gamma C_5H_4NCH_3.9H_2O$.

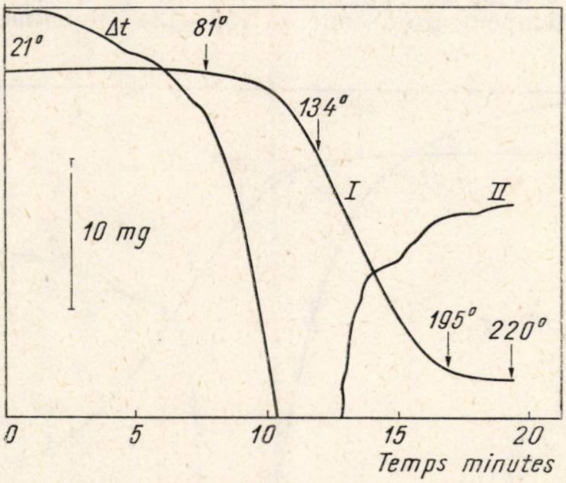


Fig. 5. — La courbe thermogravimétrique (I) et thermodifférentielle (II) du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3 2,4\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2.9H_2O$.

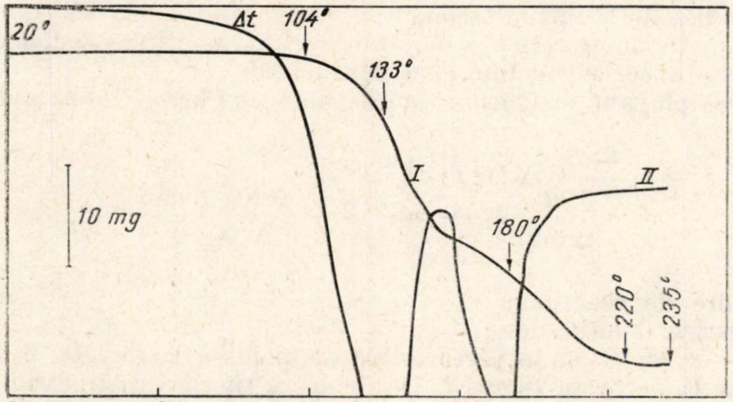


Fig. 6. — La courbe thermogravimétrique (I) et thermodifférentielle (II) du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3$ $2,6\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2.9H_2O$.

A une température dépassant 300°, les complexes se décomposent.

Les courbes thermodifférentielles sont représentées graphiquement dans les figures 1,2,3,4,5,6,7 (courbe II).

L'existence d'un seul pic endothermique pour tous les complexes étudiés, à une température autour de 132—134°, nous fait supposer que cette température correspond à la perte de l'eau qui pour tous les complexes est liée de la même façon.

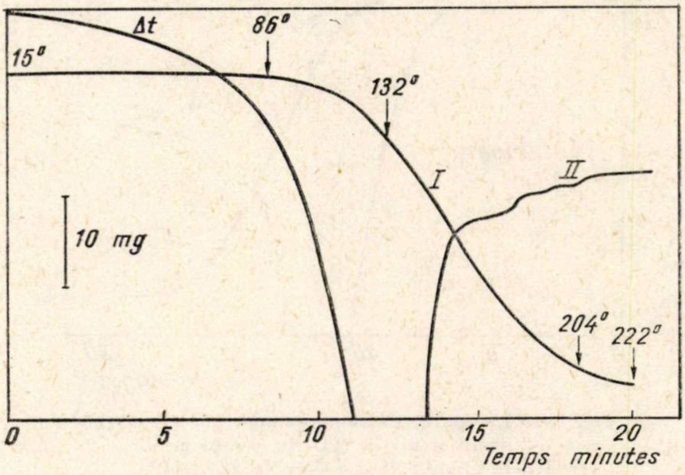


Fig. 7. — La courbe thermogravimétrique (I) et thermodifférentielle (II) du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3$ 2,4,6-$C_5H_2N(CH_3)_3 \cdot 8H_2O$

La perte de pyridine a été révélée thermodifférentiellement pour le complexe avec la pyridine et a lieu à 180°.

En employant l'équation de Freeman et Carrol [3] nous avons :

$$\frac{\frac{-E}{2{,}303\,R}\Delta\,(1/T)}{\Delta\log w_r} = -X + \frac{\Delta\log \mathrm{d}w/\mathrm{d}t}{\Delta\log w_r}, \qquad (8)$$

où :

X = l'ordre de réaction ;

E = l'énergie d'activation ;

$w_r = w_c - w$, w_c étant la perte totale de poids à la fin de la réaction et w étant la perte au temps t. Des courbes thermogravimétriques, on a calculé les énergies d'activation et l'ordre de réaction, en inscrivant sur un graphique $\frac{\Delta\log \mathrm{d}w/\mathrm{d}t}{\Delta\log w_r}$ en ordonnée et $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta\log w_r}$ en abscisse pour chacun des sept complexes étudiés.

---

[3] E. S. Freeman et B. B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).

Les résultats des représentations graphiques sont donnés dans les figures 8,9,10,11,12,13 et 14.

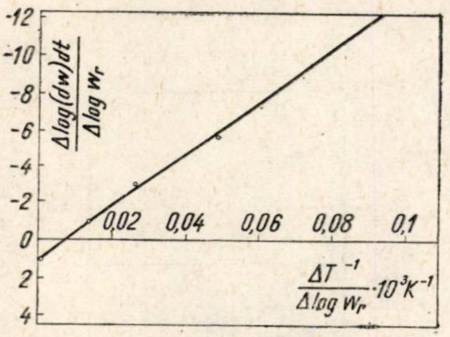


Fig. 8. — La courbe de la dépendance de la fonction $\frac{\Delta \log \mathrm{d}w/\mathrm{d}t}{\Delta \log w_r}$ de $\frac{\Delta\ T^{-1}}{\Delta \log w_r}$ du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_2\,CeNO_3(C_5H_5N)_2.7H_2O$.

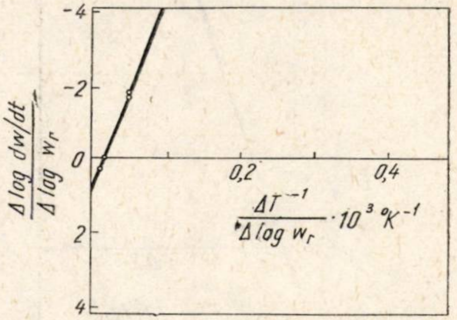


Fig. 9. — La courbe de la dépendance de la fonction $\frac{\Delta \log \mathrm{d}w/\mathrm{d}t}{\Delta \log w_r}$ de $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log w_r}$ du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3$ α $(C_5H_4N\ CH_3)_2.7H_2O$.

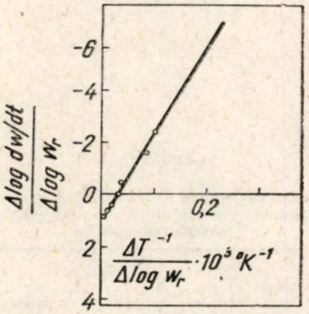


Fig. 10. — La courbe de la dépendance de la fonction $\frac{\Delta \log \mathrm{d}w/\mathrm{d}t}{\Delta \log w_r}$ de $\frac{\Delta\ T^{-1}}{\Delta \log w_r}$ du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3$ β $(C_5H_4NCH_3)_2.6H_2O$.

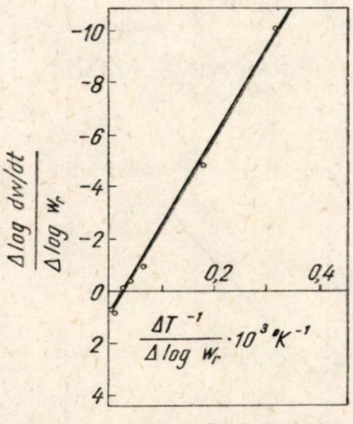


Fig. 11. — La courbe de la dépendance de la fonction $\frac{\Delta \log \mathrm{d}w/\mathrm{d}t}{\Delta \log w_r}$ de $\frac{\Delta\ T^{-1}}{\Delta \log w_r}$ du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_2\ CeNO_3$ γ $C_5H_4NCH_3.9H_2O$.

L'intersection des droites avec l'ordonnée donne l'ordre de réaction, tandis que les énergies d'activation pour les points qui déterminent les droites des figures 8—14 ont été calculées en résolvant l'équation (8).

Les valeurs moyennes des énergies d'activation et de l'ordre de réaction sont données dans le tableau 1.

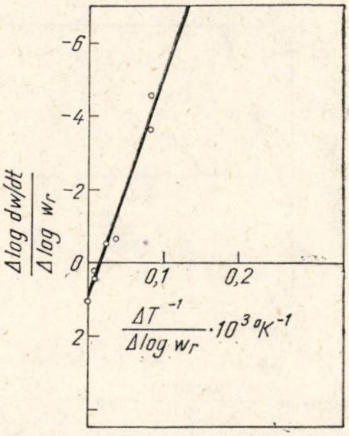


Fig. 12. — La courbe de la dépendance de la fonction $\frac{\Delta \log dw/dt}{\Delta \log w_r}$ de $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log w_r}$ du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3$ 2,4-C_5H_3N $(CH_3)_2.9H_2O$.

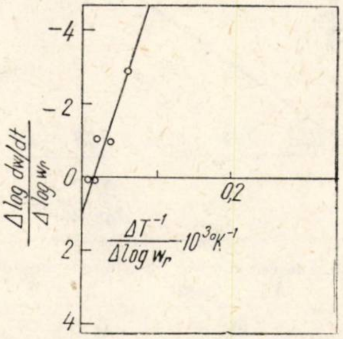


Fig. 13. — La courbe de la dépendance de la fonction $\frac{\Delta \log dw/dt}{\Delta \log w_r}$ de $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log w_r}$ du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_2CeNO_3$ 2,6-C_5H_3N $(CH_3)_2.9H_2O$.

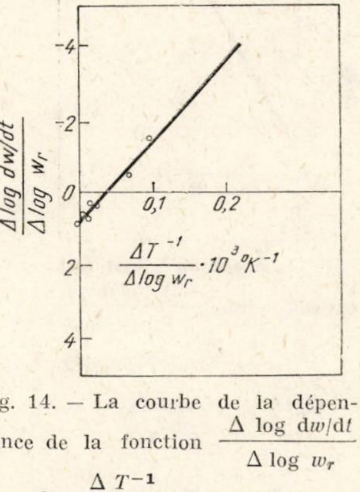


Fig. 14. — La courbe de la dépendance de la fonction $\frac{\Delta \log dw/dt}{\Delta \log w_r}$ de $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log w_r}$ du complexe $(C_4H_2O_5N_4)_2CeNO_3$ 2,4,6-C_5H_2N $(CH_3)_3.8H_2O$.

Tableau 1

Les valeurs de l'ordre de réaction *X* et de l'énergie d'activation *E* des réactions de déshydratation des complexes étudiés

Réaction	*X*	*E* *k* cal/mol
1	1	67,60
2	1	18,61
3	1	17,07
4	0,9	15,40
5	1	29,30
6	1	31,86
7	1	10,90

Il résulte des figures 8—14 que les sept réactions sont de l'ordre premier. Les valeurs des énergies d'activation nous font supposer que les complexes de l'acide 5-nitrobarbiturique avec le cérium et des bases qui ont le même nombre de groupements méthyliques, mais dans des positions différentes, se ressemblent comme structure chimique.

Les spectres dans l'infra-rouge enregistrés par un spectrophotomètre Unicam SP-100 à double fascicule, prisme de NaCl et KBr et des deux réseaux de diffraction, sur les échantillons préparés en pastilles de KBr, sont identiques dans les limites des erreurs expérimentales et confirment nos conclusions tirées de nos études thermogravimétriques et thermodifférentielles.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 429–437 (1965)

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 439–448 (1965)

IR-SPEKTREN DER SILBER- UND THALLIUM-KOBALT(III)-CYANIDE

P. TRIBUNESCU und E. DRONCA

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie der Fakultät für Chemie, Technische Hochschule Timişoara

Eingegangen am 15. Oktober 1964

In der vorliegenden Arbeit wurden die IR-Absorptionsspektren folgender Verbindungen im Bereiche 400–4 000 cm^{-1} untersucht: $Ag_3[Co(CN)_6]$, $Ag_2Tl[Co(CN)_6]$, $AgTl_2[Co(CN)_6]$ und $Tl_3[Co(CN)_6]$. Aus dem Studium der Spektren wird festgestellt, daß die Grundfrequenz der $C \equiv N$-Bindung in der betreffenden Reihe von der ersten zur letzten Verbindung abnimmt. Dies zeigt, daß die $C \equiv N$-Bindung in demselben Sinne parallel mit der Intensivierung der Co–C-Bindung schwächer wird; eine Tatsache die durch das Anwachsen der Aktivierungsenergie zur Spaltung der Co–C-Bindung beim Übergang von $Ag_3[Co(CN)_6]$ zu $Tl_3[Co(CN)_6]$ bestätigt wird.

Die Kristallstruktur der Eisen(II)-cyanide vom Typus $R_2Fe^{(2)}[Fe(CN)_6]$, $RFe^{(3)}[Fe(CN)_6]$, (R ist ein Alkalimetall) und des Eisen(III)-cyanids $Fe^{(3)}[Fe(CN)_6]$ beweist, daß die Fe^{2+}- bzw. Fe^{3+}-Ionen aus der Sphäre des Komplexions das Zentrum der Kanten und der flächenzentrierten kubischen Elementarzelle einnehmen und ebenso wie Fe^{2+} bzw. Fe^{3+} aus der inneren Sphäre des Komplexes mit 6 CN-Gruppen oktaederförmig hexakoordiniert sind. Diese Tatsache hat Keggin und Miles[1] veranlaßt anzunehmen, daß zwischen den CN-Gruppen und dem Kation der äußeren Sphäre des Komplexes Bindungen entstehen die mit den, zwischen denselben Gruppen und dem Kation der inneren Sphäre vorhandenen identisch sind.

Man gelangt so zu der Auffassung, daß der Kristallbau dieser Verbindungen vom Typus einer dreidimensionalen mehrkernigen Komplexverbindung ist, deren Grundeinheit nicht das Anion $[Fe^x(CN)_6]^{(6-x)-}$ sondern die Gruppierung $Fe^y[Fe^x(CN)_6]^{[6-(x+y)]-}$ bildet.

Die später von anderen Forschern durchgeführten Untersuchungen haben für eine ganze Reihe von Eisen(II)-cyaniden des Cu^{2+}, Cu^{2+} und K^+,[2] Cu^{2+} und anderen einwertigen[3] oder zweiwertigen Kationen (Ni^{2+},

---

[1] J. F. Keggin und F. D. Miles, *Nature*, **137**, 577 (1936).

[2] R. Rigamonti, *Gazz. chim. Ital.*, **67**, 137 (1937).

[3] R. Rigamonti, *Gazz. chim. Ital.*, **67**, 146 (1937).

Co^{2+}),[4] Cu^{2+} und Pb^{2+},[5] sowie für $Cu_3[Co(CN)_6]_2$[6] dieselbe Kristallstruktur festgesetzt und gleichzeitig damit die Hypothese der Bildung einer Verbindung zwischen dem Kation, welches das Zentrum der Kanten und des Elementarwürfels einnimmt und den CN-Gruppen aufgestellt. Obwohl in allen angeführten Fällen angenommen wird, daß die Struktureinheit des mehrkernigen dreidimensionalen Komplexes die Gruppierung $Me[Me(CN)_6]$ (mit oder ohne Ladung) bildet, wird in diesen Arbeiten nichts über die Natur dieser Bindungen ausgesagt. Die meisten Strukturstudien wurden über die Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrate (II) und (III) unternommen[7] und der $Fe[Fe(CN)_6]$-Gruppierung die Benennung Superkomplex gegeben. Anscheinend ist man zu keiner einheitlichen Meinung darüber gekommen, ob diese Gruppe aus einem Fe^{3+}- und einem $[Fe(CN)_6]^{4-}$-Ion oder Fe^{2+} und $[Fe(CN)_6]^{3-}$ gebildet ist.[8]

Außerdem wurde beobachtet, daß sowohl die Eisen(II)-hexacyanoferrate (III) als auch die Eisen(III)-hexacyanoferrate (II) dasselbe, dem Anion $[Fe(CN)_6]^{4-}$ spezifische IR-Spektrum geben, mit einer Bande, deren Maximum sich bei ungefähr 2075 cm^{-1} befindet.[9]

Bestimmungen der magnetischen Suszeptibilität haben gezeigt, daß in diesen Verbindungen die Me—C-Bindungen starke kovalente Bindungen sind, während die Me—N-Bindungen schwächer sind.[10]

In einem röntgenographischen Studium[11] der folgenden Reihe von Kobalt(III)-cyaniden : $Ag_3[Co(CN)_6]$, $Ag_2Tl[Co(CN)_6]$, $AgTl_2[Co(CN)_6]$, $Tl_3[Co(CN)_6]$ wurde festgestellt, daß auch diese Verbindungen ein kubisches flächenzentriertes Gitter bilden, mit den Kationen Ag^+ oder Tl^+ im Zentrum der Kanten und im Zentrum der Elementarzelle, das mit dem Gittertypus der erwähnten Verbindungen identisch ist.

Berücksichtigt man, daß die Ionenhalbmesser für $Ag^+ = 1{,}28$ Å[12] und $Tl^+ = 1{,}49$ Å[13] sind und die Länge der Kette : $N{\equiv}C-Co-C{\equiv}N = 9{,}1$ Å[14] ist, so erhält man für die Kantenlänge der Elementarzelle der beiden Grenzfälle $Ag_3[Co(CN)_6]$; $a = 11{,}62$ Å und für $Tl_3[Co(CN)_6]$; $a = 12{,}08$ Å, während die experimentell gefundenen Werte 10,36 Å für die erste Verbindung und 11,20 Å für die zweite sind. Man stellt somit eine „Kontraktion" der Kantenlänge der Elementarzelle fest die für $Ag_3[Co(CN)_6] = 1{,}26$ Å und für $Tl_3[Co(CN)_6] = 0{,}88$ Å beträgt. Die bei den beiden Grenzfällen $Ag_3[Co(CN)_6]$ und $Tl_3[Co(CN)_6]$ festgestellte

---

[4] R. Rigamonti, *Gazz. chim., Ital.*, **68**, 803 (1938), **68**, 809 (1938).

[5] A. Fordham, *J. Chem. Soc.*, **1**, 483 (1937).

[6] M. A. Rollier und E. Arreghini, *Gazz. chim. Ital.*, **69**, 499 (1939).

[7] H. Holtzmann, *Ind. Eng. Chem.*, 37, 383 (1945).

[8] L. Cambi, *Gazz, chim. Ital.*, **77**, 573 (1947).

[9] M. G. Emschwiller, *Compt. rend.*, **238**, 1313 (1954).

[10] L. Pauling, „Die Natur der chemischen Bindung", Verlag Chemie, Weinheim, 1962, S. 162.

[11] C. Drăgulescu und P. Tribunescu, Vortrag auf der Republikanischen Chemikerkonferenz, Jassy, 1964.

[12] L. Pauling, a. a. O., S. 479.

[13] R. Wackoff, „Cristal structures", Bd. I, Interscience Publ., New York, 1960, S. 15.

[14] L. H. Jones, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1460 (1962).

Kontraktion sowie das Vorhandensein der Bindung Me—N bei den Verbindungen gleichartiger Struktur gestattet anzunehmen, daß auch bei den Silber-Thallium-Kobalt(III)-cyaniden Ag—N- oder Tl—N-Bindungen entstehen, die mit den $\mathrm{N \equiv C - Co - C \equiv N}$-Bindungen kolinear sind.

Eine solche Kontraktion der Elementarzelle, die in der AgCN-Struktur beobachtet wurde[15] hat später erwiesen, daß sie der Bildung unendlicher Metallketten zu verdanken ist, die mittels CN-Gruppen verbunden sind, in denen sowohl Ag—C-Bindungen als auch Ag—N-Bindungen vorhanden sind — übrigens eine mit AuCN gemeinsame Struktur.[16]

Zweck vorliegender Arbeit ist die Erforschung der IR-Spektren, der von den Kationen $\mathrm{Ag^+}$ und $\mathrm{Tl^+}$ gebildeten Reihe von Kobalt(III)-cyaniden und die Erlangung einiger Hinweise über die zwischen den Gitterpartikeln bestehenden Bindungen aus dem Einfluß, den die Anwesenheit der betreffenden Kationе im Gitter auf die Grundschwingungen des komplexen Anions $[\mathrm{Co(CN)_6}]^{3-}$ ausübt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrophotometer Modell UR-10 Zeiss-Jena erforscht, wobei für den Bereich 400—700 $\mathrm{cm^{-1}}$ ein KBr-Prisma, für 700—1900 $\mathrm{cm^{-1}}$ ein NaCl-Prisma und für 1900—4000 $\mathrm{cm^{-1}}$ ein LiF-Prisma verwendet wurde.

Die Proben wurden in Form einer Suspension in Nujol untersucht, wobei man sich einer Küvette aus KBr von 0,02 mm bediente.

DEUTUNG DER ERGEBNISSE

Das freie $[\mathrm{Co(CN)_6}]^{3-}$-Ion mit einer Oh-Symetrie weist von den 13 möglichen Schwingungen $(2A_{1g} + 2E_g + F_{1g} + 4F_{1u} + 2F_{2g} + 2F_{2u})$ nur vier aktive Schwingungen in Ultrarot auf, und zwar die Schwingungen $4F_{1u}$, während die anderen diffus aktiv $(2A_{1g} + 2E_g + 2F_{2g})$ oder inaktiv $(F_{1g} + 2F_{2u})$ sind.[17]

Auf Grund der Untersuchungen einer großen Anzahl, der vom komplexen Anion $[\mathrm{Me}^{x}(\mathrm{CN})_6]^{(6-x)-}$ abgeleiteten Kaliumsalze, wurden für die Bereiche 250—700 $\mathrm{cm^{-1}}$ und 1900—2200 $\mathrm{cm^{-1}}$ für das Anion $[\mathrm{Co(CN)_6}]^{3-}$ folgende[18] Werte der Grundfrequenzen (F_{1u}) in $\mathrm{cm^{-1}}$ vorgeschlagen:

ν_6	ν_7	ν_8	ν_9
2127	563	420	100 *

* Die betreffende Frequenz wurde nicht gemessen, sondern durch Vergleichen mit dem Diffusionsspektrum abgeleitet.[18, 19]

---

[15] G. Natta und O. Vecchia, *Gazz. chim. Ital.*, **63**, 439 (1933).

[16] A. F. Wells, „Structural Inorganic Chem.", 3. Ausg., Clarendon, Oxford 1962, S. 737.

[17] N. J. Hawkins, H. C. Mattraw, W. W. Sabol und D. R. Carpenter, *J. Chem. Phys.*, **23**, 2422 (1955).

[18] A. Hidalgo und J. P. Mathieu, *Compt. rend.*, **249**, 233 (1959).

[19] H. Poulet und J. P. Mathieu, *Compt. rend.*, **248**, 2079 (1959).

Die oben angeführten Daten stimmen gut mit den in wäßriger Lösung $\nu_6 = 2130$ cm^{-1},[20] und mit den für $K_3[Co(CN)_6].3H_2O$ erhaltenen überein[21]:

ν_6	ν_7	ν_8
2118	565	414

Aus der Erforschung der IR-Spektren der Verbindungen: $Ag_3[Co(CN)_6]$, $Ag_2Tl[Co(CN)_6]$, $AgTl_2[Co(CN)_6]$ und $Tl_3[Co(CN)_6]$ im Bereiche 400—4000 cm^{-1} folgt, daß auch diese nur den Bereichen 400—600 cm^{-1} und 2000—2200 cm^{-1} charakteristische Banden aufweisen. In Abbildung 1 und 2 sind die Absorptionsspektren für diese beiden Bereiche der vier Verbindungen und zum Vergleich auch das Absorptionsspektrum von $K_3[Co(CN)_6]$ dargestellt, das unter denselben Bedingungen ausgeführt wurde.

Beim Betrachten der Abbildungen 1 und 2 bemerkt man, daß beim Übergang von einer Verbindung zur anderen, die Absorptionsspektren merkliche Änderungen der Position der betreffenden Banden vorzeigen, und zwar sind die fühlbarsten Änderungen diejenigen, die den Frequenzen ν_6(2100—2200 cm^{-1}) entsprechen, während die Frequenzen ν_8(400—500 cm^{-1}) und ν_7(560—580 cm^{-1}) kleinere Änderungen aufweisen.

Diese Änderungen der drei Frequenzen können auch in Tabelle 1 verfolgt werden.

Tabelle 1

Verbindung	ν_6 — cm^{-1}		ν^7 — cm^{-1}	ν^8 — cm^{-1}	
$Ag_3[Co(CN)_6]$	2132 (*ss*)*	*2188* (*i*)	585 (*ss*)	*485* (*m*)	490 (*m*)
$Ag_2Tl[Co(CN)_6]$	2122 (*i*)	*2150* (*i*)	565 (*s*)	*425* (*m*)	450 (*m*)
$AgTl_2[Co(CN)_6]$	2110 (*i*)	2140 (*i*)	560 (*s*)	415 (*i*)	450 (*m*)
$Tl_3[Co(CN)_6]$	2065 (*ss*)	2108 (*i*)	560 (*s*)	415 (*i*)	450 (*s*)
$K_3[Co(CN)_6]$	2085 (*s*)	2130 (*i*)	565 (*m*)	415 (*i*)	425 (*s*)

* Die in Klammern gesetzten Hinweise beziehen sich auf die Absorptionsintensität (*i* = intensiv, *m* = mittel, *s* = schwach, *ss* = sehr schwach).

Nicht einbezogen wurden in die Tabelle, die sehr schwachen Banden, welche — gegen die niedrigen Frequenzen — die intensiven Banden des Bereiches 2100 cm^{-1} begleiten und der isotopischen Struktur der CN-Gruppen zugeschrieben werden.[22] Desgleichen können die sehr schwachen Banden des Bereiches 400—500 cm^{-1} Obertönen beigemessen werden.[18]

---

[20] J. P. Mathieu und H. Poulet, *Compt. rend.*, **248**, 2315 (1959).

[21] I. Nakagava und T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta*, **18**, 101 (1962).

[22] L. H. Jones, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1578 (1957) und **27**, 468 (1957).

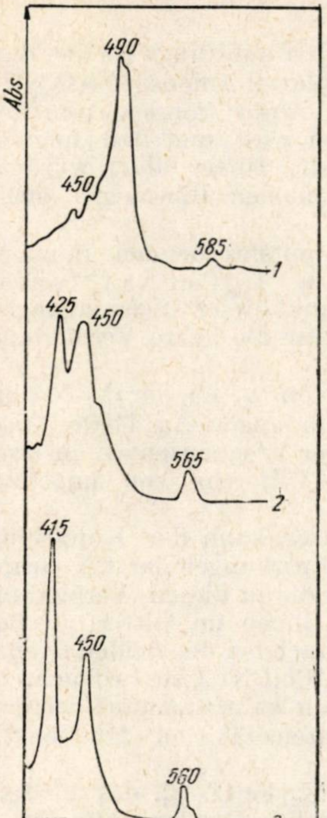


Abb. 1. — Absorptionsspektren im Bereiche 400—650cm^{-1}

←*1*, Ag_3 $[Co(CN)_6]$;
2, $Ag_3Tl[Co(CN)_6]$;
3, $AgTl_2[Co(CN_6]$;
4, Tl_3 $[Co(CN)_6)]$;
5, K_3 $[Co(CN)_6]$.

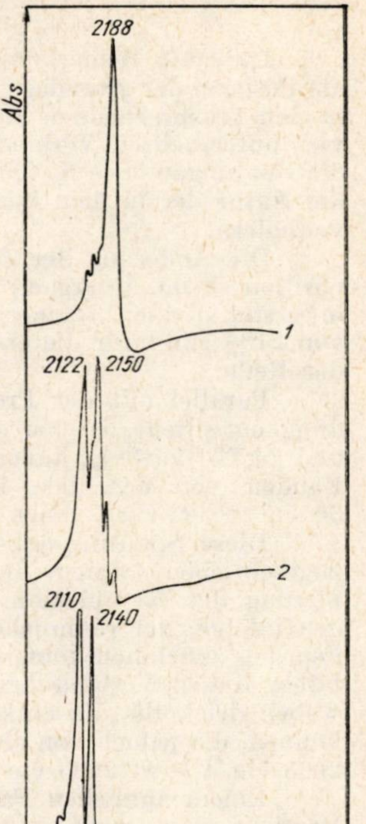


Abb. 2. — Absorptionsspektren im Bereiche 2000—2500cm^{-1}

1, Ag_3 $[Co(CN)_6]$; →
2, $Ag_2Tl[Co(CN)_6]$;
3, $AgTl_2$ $[Co(CN)_6]$;
4, $Tl_3[Co(CN)_6]$;
5, K_3 $[Co(CN)_6]$;

Die erste Bemerkung die sich von Anfang an aufdrängt ist die, daß die Position der grundlegenden Banden des komplexen Anions $[Co(CN)_6]^{3-}$ in den entsprechenden Bereichen und in den Absorptionsspektren der vier untersuchten Verbindungen wiedergefunden wird und daß folglich die Bindungen Me—N, die sich in dem betreffenden Gitter bilden würden, die Natur der in dem komplexen Anion vorhandenen Bindungen nicht verändern.

Die Änderung der den Schwingungen ν_6 entsprechenden Bandenposition beim Übergang von $Ag_3[Co(CN)_6]$ zu $Tl_3[Co(CN)_6]$ besteht in erster Reihe in einer Frequenzverminderung dieser Schwingungen von 2188 cm^{-1} für die erste bis zu 2108 cm^{-1} für die letzte Verbindung der Reihe.

Parallel mit der Frequenzverminderung von ν_6, die der C—N-Bindung entspricht, ist bei den gemischten Verbindungen $Ag_2Tl[Co(CN)_6]$ und $AgTl_2[Co(CN)_6]$ außerdem eine Spaltung der Frequenzen ν_6 in zwei Banden von derselben Intensität und einer Differenz von ungefähr 30 cm^{-1} zwischen ihnen zu bemerken.

Diese Spaltung der betreffenden Frequenzen kann der Koppelung zugeschrieben werden, die infolge der Wechselwirkungen der CN-Gruppierung des Komplexions enstanden ist [20] und die in diesen Verbindungen infolge der räumlichen Konfiguration der Ionen im Gitter, an Bedeutung zunehmen können. Eine Spaltung ist auch bei den beiden Grenzfällen dieser Verbindungen und sogar bei $K_3[Co(CN)_6]$ zu beobachten, wobei gleichfalls die entsprechenden Frequenzen wahrgenommen werden können, die jedoch von einer sehr schwachen Intensität sind (2132 cm^{-1}, 2065 cm^{-1} bzw. 2085 cm^{-1}).

Einem ähnlichen Fall begegnet man bei $K_4[Fe(CN)_6]$, das in dem Bereiche von 2000—2100 cm^{-1} sieben intensive Banden aufweist, [18] während $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ eine einzige Bande bei 2045 cm^{-1} hat. [23] Die verschiedene Struktur der Spektren wird dem Verschwinden der Degeneration und der wechselseitigen Koppelung der CN-Gruppen beigemessen.

Bleiben noch die Ursachen aufzuklären, die zu einer Frequenzverminderung der Grundschwingungen der C—N-Bindung innerhalb der untersuchten Reihe durch aufeinanderfolgende Substitution der Ag^{+}-Kationen mit Tl^{+} führen. Diese Substitution führt außerdem zu Änderungen der Aktivierungsenergie der thermischen Zersetzung, [24] der Löslichkeit [25] und der Abmessungen der Elementarzelle. [11]

Berücksichtigt man die drei Grenzstrukturen, die im Falle der Co-CN-Bindung auftreten können:

$$\begin{array}{ccc} \text{I} & \text{II} & \text{III.} \\ Co(CN)^{(-)} & Co^{(-)} : C : : : N : & Co : : C : : \ddot{N} :^{(-)} \end{array}$$

---

[23] C. P. Cole, *Collect. Lap. Chem.., Luton*, A 0193.

[24] P. Tribunescu und G. Pîrlea, Vortrag auf der Republikanischen Chemikerkonferenz, Jassy, 1964.

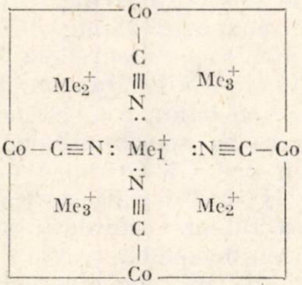
[25] C. Drăgulescu und. P. Tribunescu, *Studii şi Cercetări Ști. Chim., Baza Cercetări Ști. Timișoara*, **6**, 59 (1959).

[26] L. Pauling, a.a.O., S. 314.

so bemerkt man, daß in der ersten Struktur zwischen Co und -CN eine elektrostatische Bindung erscheint, während in der zweiten eine einfache kovalente Bindung und in der dritten eine kovalente Doppelbindung vorhanden ist. Außerdem sind die Strukturen I und II durch das Vorhandensein einer dreifachen Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff gekennzeichnet, während die dritte Grenzstruktur eine Doppelbindung zwischen diesen beiden Atomen und eine π-Bindung zwischen Kobalt und Kohlenstoff aufweist.

Folglich muß die Zunahme der Beteiligung der Strukturen I und II zu einer Frequenzerhöhung der Schwingung der C—N-Bindung führen, während eine Zunahme der Beteiligung der dritten Grenzstruktur eine Frequenzerniedrigung bewirken muß.

Da in unserem Falle das Zentralkation Co^{3+} dasselbe bleibt, besteht die Ursache der Frequenzenänderung der betreffenden Schwingungen nur in der Natur und in der Anordnung der äußeren Kationen gegenüber dem komplexen Anion. Im kubisch flächenzentrierten Gitter der vier untersuchten Verbindungen bleibt die von den äußeren Ionen eingenommene Position dieselbe, höchstens ihre Natur ändert sich von der einen Verbindung zur anderen.



Nimmt man an, daß durch das Zentrum der Elementarzelle und parallel zu einer der Kanten eine Ebene geht, so wird sich im Mittelpunkt dieser Ebene ein Kation Me_1^+ befinden, das nur im Falle der Verbindung $Tl_3[Co(CN)_6]$ ein Thallium-Ion ist, während es für die anderen drei Verbindungen Ag^+ sein wird.

Die vier Kationen Me_2^+ und Me_3^+, die gegenüber der angenommenen Ebene um a/4 nach unten verschoben sind und noch vier solche um a/4 über der angenommenen Ebene befindliche Kationen sind in $Ag_3[Co(CN)_6]$ und in $Tl_3[Co(CN)_6]$ mit Me_1^+ identisch, und zwar sind diese Ag^+ bzw. Tl^+. In der Verbindung $Ag_2Tl[Co(CN)_6]$ wird eine der Positionen Me_2^+ oder Me_3^+ von Tl^+ eingenommen (befindet sich Tl^+ in der Position Me_2^+, so wird Ag^+ in Me_3^+ sein und umgekehrt), während in der Verbindung $AgTl_2[Co(CN)_6]$ sowohl die Me_2^+- als auch die Me_3^+-Positionen nur von Tl^+ besetzt sind.

Die Bildung einer Me—N-Bindung zwischen dem Kation Me_1^+ und dem Stickstoffatom müßte naturgemäß die Beteiligung der Grenzstruktur III erhöhen, das heißt zu einer Frequenzerniedrigung der Schwingung der $C \equiv N$-Bindung führen.

Von den beiden Kationen Ag^+ und Tl^+, muß Silber eine stärkere Bindung als Thallium eingehen, da es eine stärkere polarisierende Wirkung und eine größere Tendenz zur Bildung koordinativer Bindungen aufweist. Diese Tatsache kann übrigens sowohl aus der geringeren Löslichkeit von $Ag_3[Co(CN)_6]$ im Vergleich zu $Tl_3[Co(CN)_6]$ als auch aus der Kontraktion der Elementarzelle, die bei der ersten Verbindung mehr betont ist als bei der zweiten, festgestellt werden.

Man bemerkt aber, daß die Frequenz der Schwingungen der $C \equiv N$-Bindung bei $Ag_3[Co(CN)_6]$ größer ist als bei $Tl_3[Co(CN)_6]$.

Die Erklärung zu dieser Feststellung muß in der räumlichen Konfiguration des Gitters gesucht werden, wo jede CN-Gruppe von je vier Ag^+-Kationen „verdeckt" wird (in $Ag_3[Co(CN)_6]$), die auch die Möglichkeit haben—obgleich sie sich in größerer Entfernung als Ag^+ von der Position Me_1^+ befinden—mit den π-Orbitalen der $C \equiv N$-Bindung in Wechselwirkung treten.

Diese Wechselwirkung mit den π-Orbitalen der $C \equiv N$-Bindung bewirkt eine Vergrößerung der negativen Ladungsdichte zwischen den Atomen C und N, bzw. eine Festigung der dreifachen Bindung $C \equiv N$ und folglich eine Zunahme des Anteils der Grenzstruktur II, was sich im Spektrum durch eine Frequenzerhöhung der $C \equiv N$-Bindung äußert, eine Tatsache die auch auf experimentellem Wege festgestellt wird.

Hieraus folgt, daß die Me—N-Bindung nicht gesondert nur für das Kation Me_1^+ betrachtet werden kann, wenigstens im Falle dieser Verbindungen. Die Bildung von sechs koordinativen Bindungen Ag-N durch das Ag^+-Kation — das von den CN-Gruppen oktaederförmig hexakoordiniert wird—würde eine Hybridisierung sp^3f^2 oder sp^3d^2 der Orbitale 5s, 5p, und 4f oder 5d des Silbers erfordern, was wenig wahrscheinlich ist, da die Energiedifferenzen derselben zu groß sind.

Wahrscheinlicher ist die Bildung einer elektrostatischen Bindung zwischen dem metallischen Kation und der Halbladung des Stickstoffs—die sich aus der Überlagerung der drei Grenzstrukturen ergibt—und die durch Neutralisierung des negativen Ladungsüberschusses von den, in den Positionen Me_2^+ und Me_3^+ befindlichen Kationen stabilisiert wird.

Diese Hypothese ist im Einklang mit den Änderungen der Frequenzen der Schwingung, die bei der untersuchten Reihe beobachtet wurden. So wird in $Ag_2Tl[Co(CN)_6]$ das Kation Me_2^+ oder Me_3^+ Tl^+ an Stelle von Ag^+ sein, das heißt von den vier Kationen, die die CN-Gruppierung „verdecken", werden zwei Ag^+ und zwei Tl^+ sein. Die erwähnte Substitution führt infolge der Vergrößerung der Entfernung zwischen den Partikeln und der schwächeren polarisierenden Wirkung des Tl^+-Kations zu einer geringeren Wechselwirkung zwischen den vier Kationen und der π-Bindung der CN-Gruppierung.

Diese Verminderung der Wechselwirkung bestimmt sowohl die Frequenzerniedrigung der $C \equiv N$-Bindung infolge der Zunahme der Beteiligung der Grenzstruktur III als auch das Anwachsen der Koppelwirkung der sechs CN-Gruppierungen, wenn die Frequenzen der $C \equiv N$-

Bindung sich in zwei Banden von gleicher Intensität spalten, die bei 2122 cm^{-1} und 2150 cm^{-1} gelegen sind.

Die Schwächung der Wirkung der Tl^+-Kationen aus den Stellungen Me_2^+ und Me_3^+ und der CN-Gruppierungen ist bei der Verbindung $AgTl_2[Co(CN)_6]$ betonter, wobei sich die beiden Frequenzen bei 2110 und 2140 cm^{-1} befinden.

Es ist interessant zu beobachten, daß falls die Stellungen Me_1^+ des Gitters von Tl^+ eingenommen werden (bei $Tl_3[Co(CN)_6]$) im Spektrum nur eine, der $C \equiv N$-Bindung entsprechende Absorptionsbande erscheint, die aber bei 2108 cm^{-1} zu finden ist.

Dies ist wahrscheinlich der Wiederherstellung des Gleichgewichts der Polarisierungskräfte aus der Nähe der CN-Gruppierungen zu verdanken, das bei den beiden gemischten Verbindungen durch die Anwesenheit verschiedener Kationen im Gitter gestärkt wird.

Es wird jedoch festgestellt, daß die Einführung der Tl^+-Kationen, die schwächer polarisierend wirken als die Ag^+-Kationen, zu einer Zunahme der Beteiligung der Grenzstruktur III führt, in der außer der Doppelbindung $C = N$ auch eine π-Bindung zwischen Co und C auftritt. Dies bewirkt eine Schwächung der $C \equiv N$-Bindung und eine Verstärkung der $Co-C$-Bindung.

Diese beiden Tatsachen werden experimentell durch die Grundfrequenzerniedrigung der Schwingung der $C \equiv N$-Bindung beim Übergang von $Ag_3[Co(CN)_6]$ (2188 cm^{-1}) zu $Tl_3[Co(CN)_6]$ (2108), sowie durch das Anwachsen der Aktivierungsenergie und Spaltung der $Co-C$-Bindung beim Übergang von $Ag_3[Co(CN)_6]$ ($E = 7250$ Kal/Mol) zu $Tl_3[Co(CN)_6]$ ($E = 17940$ Kal/Mol) bestätigt. [24]

Daß die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den komplexen Anionen und den Kationen des Gitters stärker ist, sobald diese Ag^+-Kationen sind, wird einerseits durch die betontere Kontraktion der Elementarzelle bei $Ag_3[Co(CN)_6]$ als bei $Tl_3[Co(CN)_6]$ und andererseits durch die geringere Wasserlöslichkeit der ersten Verbindung ($4{,}2 \times 10^{-6}$ Mol/Liter) als die der letzteren ($1{,}55 \times 10^{-2}$ Mol/Liter) bewiesen.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Aus dem Studium der IR-Spektren der Verbindungen

$Ag_3[Co(CN)_6]$, $Ag_2Tl[Co(CN)_6]$, $AgTl_2[Co(CN)_6]$, $Tl_3[Co(CN)_6]$

folgt, daß die Grundfrequenz der $C \equiv N$-Bindung in der betreffenden Reihe von der ersten zur letzten Verbindung abnimmt. Dies zeigt, daß die $C \equiv N$-Bindung in demselben Sinne parallel mit der Intensivierung der $Co-C$-Bindung abnimmt, eine Tatsache die durch das Anwachsen der Aktivierungsenergie zur Spaltung der $Co-C$-Bindung beim Übergang von $Ag_3[Co(CN)_6]$ zu $Tl_3[Co(CN)_6]$ bestätigt wird.

Die Bindung, die zwischen den auf der Kante und im Zentrum der Elementarzelle befindlichen Kationen und den Stickstoffatomen entsteht ist elektrostatischer Natur und ihre Stabilität wird von der Natur der anderen Kationen des Gitters beeinflußt.

Diese Bindung sowie die Wechselwirkung zwischen den anderen Kationen des Gitters und dem komplexen Anion ist im Falle des Ag^+-Kations stärker als beim Tl^+, eine Tatsache die durch die betontere Kontraktion der Elementarzelle bei $Ag_3[Co(CN)_6]$ als bei $Tl_3[Co(CN)_6]$ und durch die geringere Löslichkeit der ersten Verbindung als die der letzteren bestätigt wird.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 449–456 (1965)

PAPER CHROMATROGRAPHIC SEPARATION OF TANTALUM, NIOBIUM AND HAFNIUM

T. NĂŞCUŢIU and AURORA GRIGOROVICI

Institute for Atomic Physics, Bucharest

Received November 3, 1964

Paper chromatographic separation of tantalum, niobium and hafnium by using mixtures composed of organic solvent-40 % hydrofluoric acid-H_2O or 0.5 M organic (oxalic or tartaric) acid (35 :2 :3) was studied. The most effective separations were obtained by using mixtures containing acetylacetone or dioxane. The radiochemical purity of the separated spots was checked by using a γ-spectrometer.

In order to study the decay scheme of Ta^{180m} produced as a result of the Ta^{181} (γ,n) Ta^{181m} photonuclear reaction by irradiating tantalum oxide in a betatron, the establishing of a suitable separation method of Ta_2O_5 macroscopic amounts from tracer quantities of hafnium and of about 1 % Nb_2O_5, existing as an impurity in Ta_2O_5, was required. Hafnium could be produced together with Ta^{180m} by the Ta^{181} (γ,p) Hf^{180m} photonuclear reaction.[1]

As we are interested in studying the possibilities of using the paper chromatography method for separating the products of nuclear reactions, we attempted at separating the three elements by using this method. The literature shows that no suitable method for separating tantalum, niobium and hafnium has so far been proposed. By means of paper chromatography method, several procedures for separating tantalum and niobium were studied. Thus Hunt and Wells[2] and Scott and Magee[3] used mixtures of ketones and hydrofluoric acid. E. Bruniux *et al.*[4] recommend for the separation of the two elements a mixture of methyl ethyl ketone and 10N HCl, and E. Blasius and E. Czekay[5] a mixture of ethanol-chloroform-10 % oxalic acid, acetone-2N hydrochloric acid-10 % oxalic acid or butanol-8N hydrochloric acid-10 % oxalic acid. Peixoto Cabral[6] and Martin and Magee[7] studied the separation of a mixture of tantalum, niobium and titanum using methyl ethyl ketone-hydrochloric acid or methyl ethyl ketone-sulfuric acid and respectively alcohol or ketone-hydrofluoric acid and nitric or hydrochloric acid mixtures.

---

[1] A. I. Bădescu, M. Grecescu, V. A. Ionescu and. T. Năşcuţiu, Contributions to the study of the decay of Ta^{180m}. (Paper communicated at the Third Colloquy of Technics and Physics of Betatrons, Jena 1964).

[2] E. C. Hunt and R. A. Wells, *Analyst*, **79**, 346 (1954).

[3] I. A. P. Scott and R. J. Magee, *Talanta*, **1**, 329 (1958).

[4] E. Bruniux, J. Eeckhout and J. Gillis, *Mikrochim. Acta*, **689** (1956).

[5] E. Blasius and A. Czekay, *Z. analyt. Chem.*, **1156** (2) 81 (1957).

[6] J. M. Peixoto Cabral, *Revista Portuguesa de Quimica*, **II** (1) (1959).

In the present work we tried to obtain a separation of tantalum, niobium and hafnium as effective and rapid as possible, since Ta^{180m} and Hf^{180m} have $T_{1/2} = 8.15$ h and respectively 5.5 h.

EXPERIMENTAL

Preparation of solutions

Tantalum solution. We used Ta^{182}, obtained by irradiating Ta_2O_5 (1 % Nb)-Fluka product, in the nuclear reactor of the Institute for Atomic Physics. 35.8 mg sample of Ta_2O_5 were dissolved in 10 ml of 40 % HF-conc. HNO_3 (2 :1) mixture in a platinum crucible. The solution was evaporated to dryness and the residue taken up in 10 ml of 20 % HF. This solution was stored in a polyethylene bottle.

Hafnium solution. We used Hf^{181}, obtained by irradiating HfO_2 by thermal neutrons. 5.5 mg sample HfO_2 were dissolved in 10 ml of 40 % HF-conc. HNO_3 (2 :1). After evaporating the solution to dryness the residue was taken up in 10 ml of 20 % HF.

The niobium solution was prepared by dissolving 30 mg sample of metallic Nb (Johnson-Matthey product) in the same conditions as for the other two solutions. In the case of radioactivity determinations, Nb^{95} mixed with Zr^{95} was used, obtained by irradiating the zirconyl nitrate (Merck product) in the nuclear reactor.

Procedure

The separations were made on 12 × 35 cm sheets of Whatman no. 1 paper by using the ascending technique. The solutions were pipetted at 3 cm distance from the paper edge. The pipetted spots were dried under an infrared lamp and the chromatograms were introduced into a glass box with paraffined inner walls, and left for about 20 hours; thus the humidity of chromatograms was equlibrated with that of the chromatographic box. When the equilibrium was reached, we introduced the solvent into the box and allowed it to migrate for 20 cm from the starting line.

In the case of solvent mixtures composed of organic solvents unmiscible with water, the two phases were separated; for the separation only the organic phase was used. After finishing the running of the chromatograms, they were dried and the distribution of the radioactivity was measured by using a β-counting unit. In the case of non-radioactive solutions, the spots were identified by spraying the chromatographic sheets with a saturated alcoholic solution of quinizarin and by keeping them in an ammonia vapour atmosphere. The runs were made at room temperature (24±2°).

---

[7] J. Martin and R. J. Magee, *Talanta*, **10**, 1119 (1963).

EXPERIMENTAL RESULTS

The first attempts of separation were made by using mixtures of organic solvent-40% hydrofluoric acid-water (35 : 2 : 3) (V : V : V). The organic solvents used and the results obtained are enlisted in table 1.

From this table one can see that tantalum has the greatest migration rate, followed by niobium and hafnium. With such mixtures good separations were obtained but in a few cases the spots had slight tails.

Table 1

Organic solvent — 40% HF – water (35 : 2 : 3)

Solvent	R_F			Time of running hours	Observations
	Ta	Nb	Hf		
n-butanol	0.71C	0.20PF	0.15PF	7.25	lengthened spots
iso-butanol	0.84	0.31	0.06	10	very good separation
methyl ethyl ketone	1.00	0.69	0.11	2	,, ,, ,,
methyl *n*-propyl ketone	1.00	0.33	0.00	2.5	,, ,, ,,
methyl iso-butyl-ketone	0.95	0.20	0.00	4.5	,, ,, ,,
acetylacetone	0.95	0.43	0.00	2	,, ,, ,,
dioxane	0.91	0.73	0.46	3.5	lengthened spots

C = tail
PF = frontal prominence (streaking)

Table 2

Organic solvents – 40% HF — 0.5 M oxalic acid (35 : 2 : 3)

Solvent	R_F			Time of running hours	Observations
	Ta	Nb	Hf		
iso-propanol	0.99	0.89	0.85	9	
n-butanol	0.97	0.52	0.28	6	lengthened spots
iso-butanol	0.94	0.56	0.25	9	very good separation
tert-butanol	0.99	0.86	0.71	10	,, ,, ,,
n-pentanol	0.66	0.06	0.00	8	two phases
iso-pentanol	0.75	0.06	0.02	9	,, ,,
hexanol	0.16	0.04	0.00	9	,, ,,
hydrofurfurol	0.94	0.89	0.76	5.5	
acetone	1.00	0.98	0.64	1.5	Hf-spot is lengthened
methyl ethyl ketone	0.99	0.83	0.15	2.5	good separation
methyl n-propyl ketone	0.97	0.53	0.00	1.5	very good separation
methyl iso-butyl ketone	0.94	0.21	0.00	4.5	,, ,, ,,
acetylacetone	0.94	0.60	0.00	2	,, ,, ,,
butylacetate	0.41	0.04	0.00	3	
dioxane	0.93	0.45	0.16	2.5	very good separation

Table 3

Organic solvents — 40% HF — 0.5 M tartaric acid (35 : 22 : 3)

Solvent	R_F			Time of running hours	Observations
	Ta	Nb	Hf		
n-butanol	0.78	0.22	0.19	7	
iso-butanol	0.98	0.60	0.18	10	very good separation
methyl ethyl ketone	0.99	0.79	0.12	2.25	good separation
methyl n-propyl ketone	0.98	0.49	0.00	2	very good separation
methyl iso-butyl ketone	0.95	0.23	0.00	4	,, ,, ,,
acetylacetone	0.95	0.59	0.00	2	,, ,, ,,
dioxane	0.90	0.39	0.15	3.5	,, ,, ,,

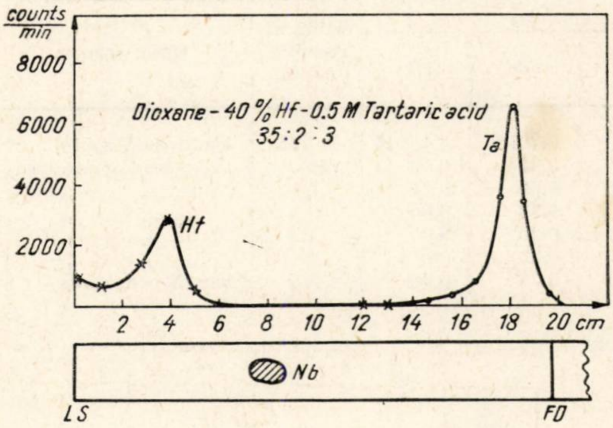


Fig. 1. — Separation of Ta^{182}, Nb and Hf^{181} with dioxane — 40% HF — 0.5 M tartaric acid (35 : 2 : 3).

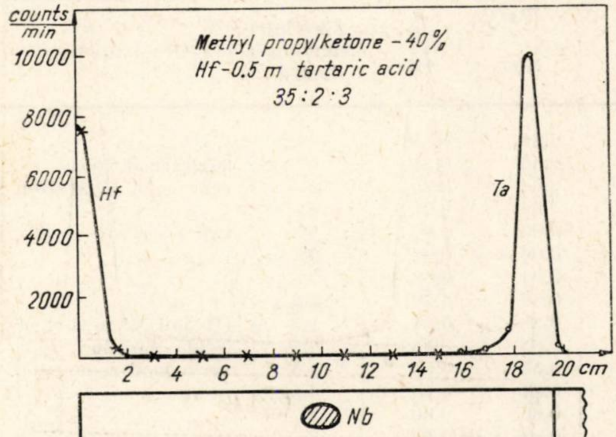


Fig. 2. — Separation of Ta^{182}, Nb and Hf^{181} with methyl-*n*-propyl-ketone- 40% HF-0.5 M tartaric acid (35 — 2 : 3).

In order to obtain more compact spots we substituted water in the mixture by a 0.5 M oxalic or tartaric acid solution. The R_F values obtained in this case are enlisted in tables 2 and 3. The substitution of water by organic acids did not change the migration order of the studied ions but led to different R_F values. The change of the R_F values is more important in the case of niobium and allowed us to increase or decrease the distance between this element and the other two elements.

Good separations were obtained by using isobutanol, methyl *n*-propyl ketone, methyl isobutyl ketone, acetylacetone and dioxane. Figures 1—4 show the effectiveness of some of these mixtures.

In order to check the radiochemical purity of the tantalum and hafnium spots, the corresponding spots were cut off and analysed by

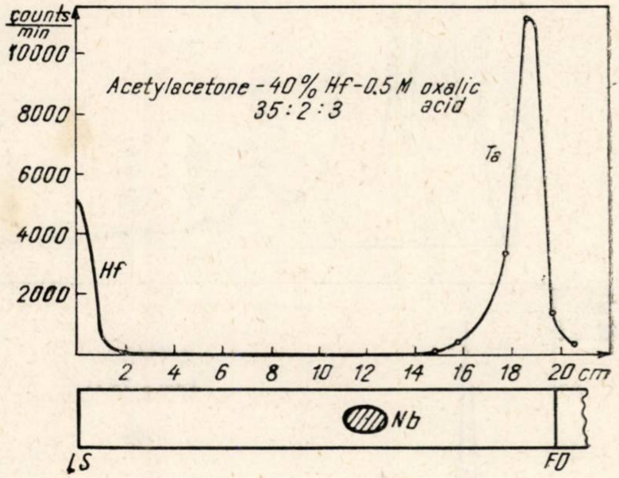


Fig. 3. — Separation of Ta^{182}, Nb and Hf^{181} with acetilacetone — 40 % HF — 0.5 M oxalic acid (35 : 2 : 3).

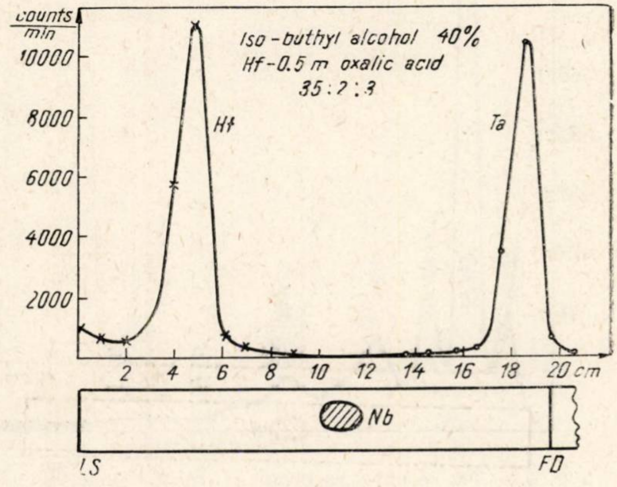


Fig. 4. — Separation of Ta^{182}, Nb and Hf^{181} with iso-butyl-alcohol — 40 % HF — 0.5 M oxalic acid (35 : 2 : 3).

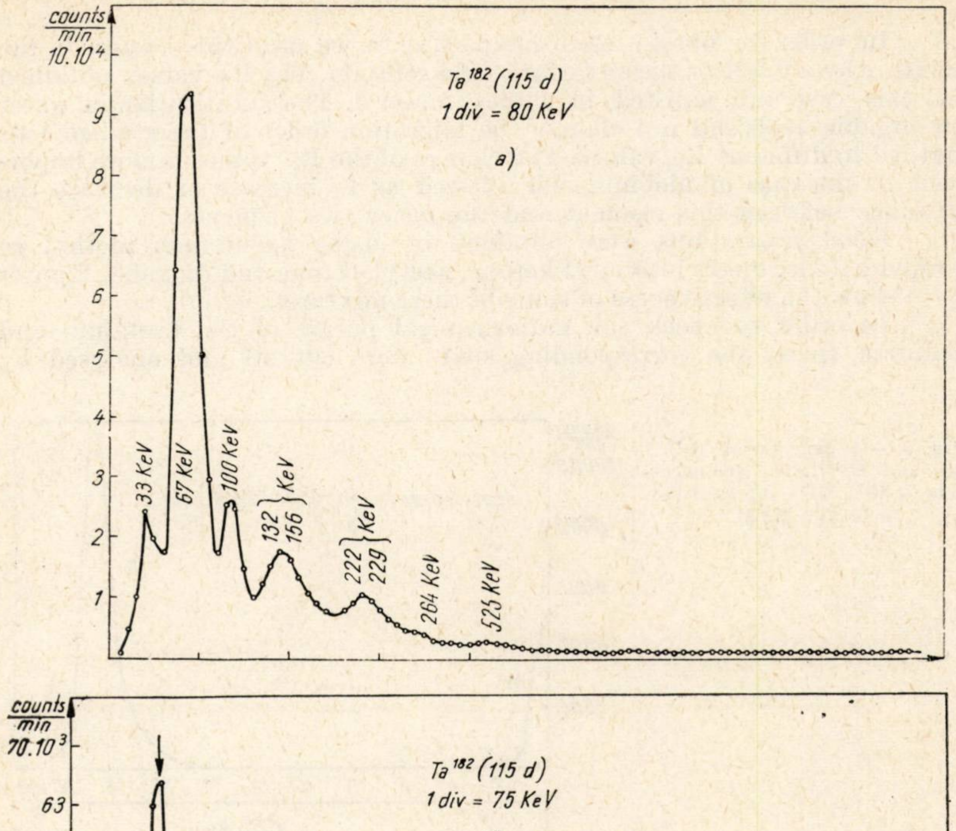
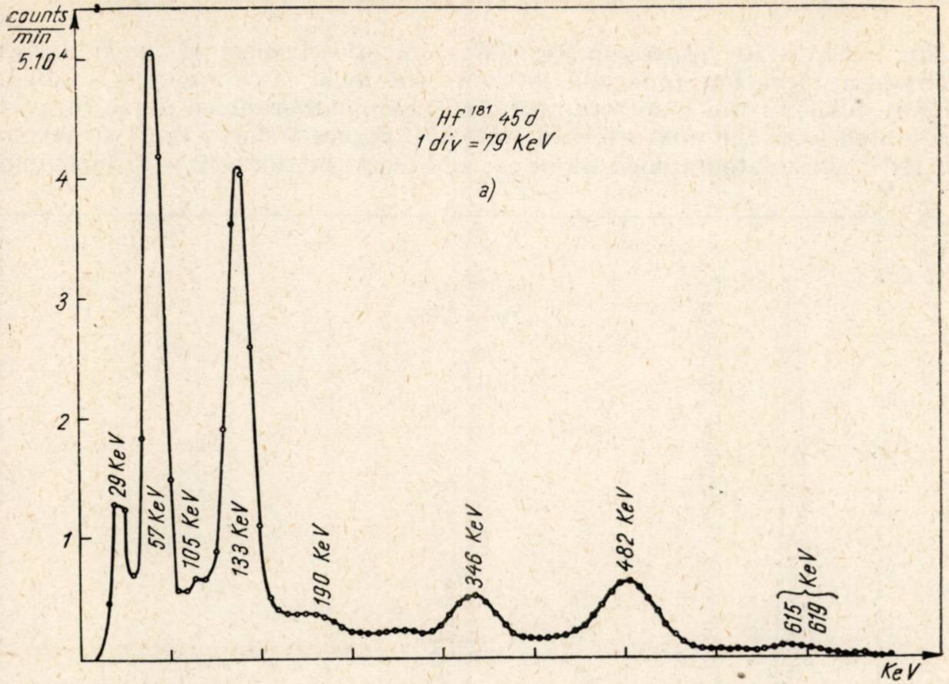


Fig. 5. — The *gamma* spectrum of Ta^{182}, chromatographied alone (*a*) and separated from the mixture with Hf^{181} (*b*).



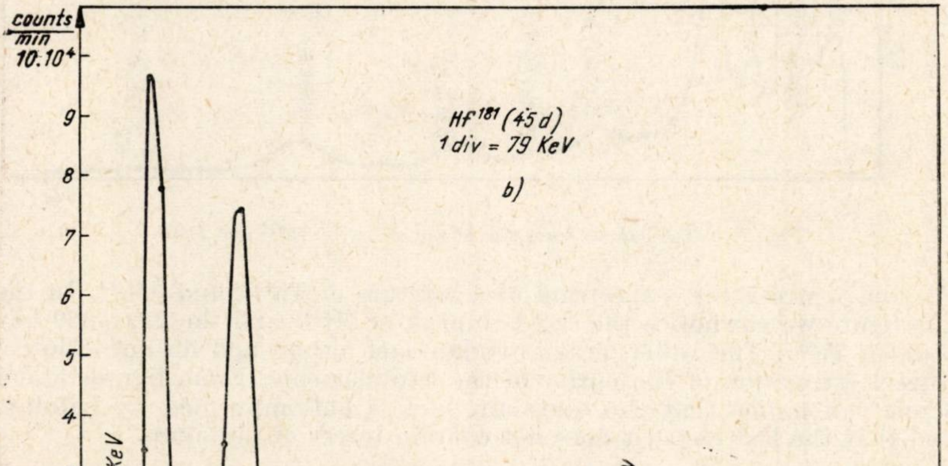


Fig. 6. — The *gamma* spectrum of Hf^{181} chromatographied alone (*a*) and separated from the mixture with Ta^{182} (*b*).

using a S.A.—40 γ spectrometer. Thus, the effectiveness of the mixtures containing acetyl-acetone and dioxane, the most effective, was studied. Figure 5 shows the γ spectrum of Ta^{182}, chromatographied alone (*a*) and separated from the mixture with Hf^{181} (*b*). Figure 6 shows the γ-spectrum of Hf^{181}, chromatographied alone (*a*) and from the mixture with tantalum

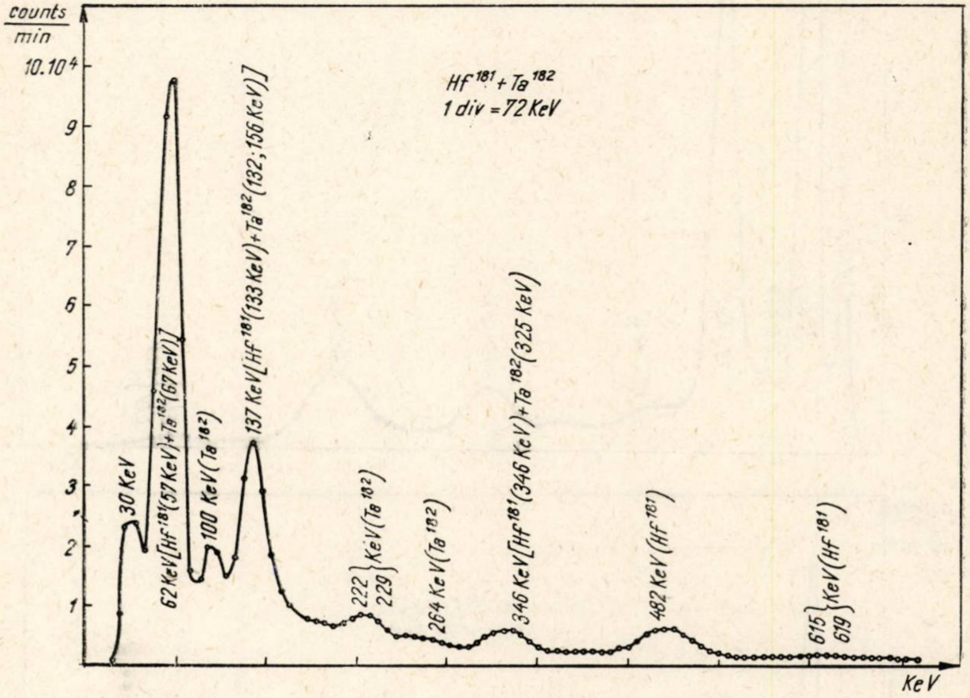


Fig. 7. — The *gamma* spectrum of a mixture of Ta^{182} and Hf^{181}.

(*b*), and figure 7 the γ-spectrum of a mixture of Ta^{182} and Hf^{181}. In the last figure we can notice the 482 kev peak of Hf^{181} and the 222—229 kev peak of Ta^{182}. The other peaks overlap each other and do not allow a correct estimation of the purity of the two elements. From figures 5 and 6 one can notice that the tantalum spot is not impurified by hafnium and that the last element does not contain traces of tantalum.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 457 – 465 (1965)

ON THE ISOMERIZATION OF PROPYLBENZENES WITH WATER-PROMOTED ALUMINIUM CHLORIDE

D. FĂRCAŞIU

Institute for Atomic Physics of the Academy of the R.P.R., Bucharest

Received December 25, 1964

The equilibrium ratio of normal and isopropylbenzene was found as the ratio which remains unmodified after treatment with catalyst. By means of this ratio (90 : 10), an apparent equilibrium constant may be calculated. A mathematical expression for the true thermodynamic equilibrium constant, in terms of the apparent one and a correcting term was derived. The thermodynamic equilibrium proportion of isopropylbenzene in the mixture is therefore estimated to be slightly higher than the proportion in the "constant ratio mixture". A mechanism involving dimeric carbonium ions $C_{18}H_{21}$ is proposed for the isomerization of propylbenzenes.

The reactions of alkylbenzenes with Friedel-Crafts catalyst are briefly summarized; all are complex and related to one another, and more than a single mechanism may act in any of these reactions.

The reactions of propylbenzenes catalyzed by water-promoted aluminium chloride were studied by R. M. Roberts and co-workers especially by means of isotopic labelling. Their works were concerned with the "isotopic isomerization" of propylbenzene α-(or β-)-^{14}C,[1,2,3] and with the dealkylation and fragmentation reactions [4] induced by this catalyst.

Despite these extensive investigations, the equilibrium composition of isomeric propylbenzenes was not established, because the system did not reach equilibrium in these conditions.

By treating *n*-propylbenzene with water-promoted [5] aluminium chloride at 80 – 100°, a proportion of 1 – 5% isopropylbenzene was obtained in the propylbenzene fraction.[1,3,4] It was briefly mentioned [4] that

---

[1] R. M. Roberts and S. G. Brandenberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 5484 (1957).

[2] R. M. Roberts and J. E. Douglas, *Chem. and Ind.*, 1958, 1557; *J. Org. Chem.*, **28**, 1225 (1963).

[3] J. E. Douglas and R. M. Roberts, *Chem. and Ind.*, 1959, 926; *J. Org. Chem.*, **28**, 1229 (1963).

[4] R. M. Roberts, E. K. Baylis and G. J. Fonken, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3454 (1963).

[5] C. D. Nenitzescu, M. Avram and E. Sliam, *Bull. Soc. chim. France*, 1266 (1955).

isomerization to isopropylbenzene must be more pronounced, but the last is dealkylated and fragmentated much faster than the normal isomer.

The isomerization of propylbenzenes was studied by C. D. Nenitzescu and co-workers, [6] in connection with their works about the isomerization of phenylalkanes. [6,7]

From isopropylbenzene, 14–19% *n*-propylbenzene was found in the reaction mixture. [6]

From these facts we considered that in all cases the system did not reach the equilibrium composition, because of the deactivation of the catalyst by higher disproportionation products; this deactivation was proved in the study of "isotopic isomerization" of *n*-propylbenzene-α-^{14}C.[2]

We attempted to establish the equilibrium composition of the isomeric propylbenzenes by exposing mixtures with known composition to isomerization. The mixture which does not change its isomer ratio after treatment with the catalyst, may be considered to have the equilibrium composition. In order to minimize the concurrent dealkylation and fragmentation reactions, we have employed the mildest possible conditions [6]: a temperature of 82°, a feebly activated catalyst (only air-exposed for a short time, water was not added as such [2] or as $AlCl_3 6H_2O$[6]) and an excess of benzene as solvent. At 100°, with undiluted alkylbenzene and with a catalyst activated by addition of water, these side reactions and the isomerization reaction are shown [4] to have rates of the same order of magnitude.

The excess benzene also lowered the concurrent disproportionation reaction.

RESULTS AND DISCUSSION

The composition variations are presented in table 1. The reaction mixtures were not distilled before the analyses, in order to avoid modifications of normal/iso ratios by this operation. It was found that a mixture of approximately 10% iso- and 90% normal-propylbenzene retains its ratio of isomers after treatment in the conditions specified in the experimental part.

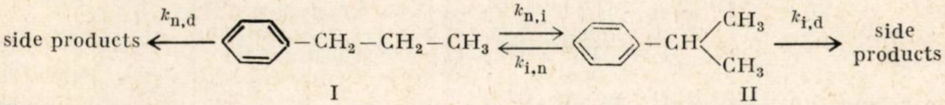
The percentage of isopropylbenzene in the "constant-ratio mixture" as given by the integration of areas in chromatograms should be lowered with about 0.7–0.9%, a value obtained by comparing the results of chromatographic analyses of a synthetic mixture having this composition, in the presence and in the absence of excess benzene.

From the composition of the "constant-ratio mixture", an equilibrium constant may be calculated. However it is only an apparent one, because the isomers are consumed in the side reactions with different rates.[8] In order to assess how much the apparent equilibrium constant deviates from the "true" thermodynamic constant, let us consider the scheme :

---

[6] C. D. Nenitzescu, I. Necşoiu, A. Glatz and M. Zalman, *Chem. Ber.*, **92**, 10 (1959).

[7] C. D. Nenitzescu and A. Glatz, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 505 (1959); I. Necşoiu and C. D. Nenitzescu, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **6**, 259 (1961).



Where,

n, refers to normal propylbenzene
i, refers to isopropylbenzene
$k_{n,i}$ = specific rate for transformation n → i
$k_{i,n}$ = specific rate for transformation i → n
$k_{n,d}$ = specific rate for the "disappearance" of normal propylbenzene in reactions other than isomerization (dealkylation, disproportionation)
$k_{i,d}$ = *idem*, for isopropylbenzene
K_{ap} = apparent equilibrium constant
K = "true" thermodynamic, equilibrium constant.

Table 1

Variations of isopropylbenzene percentage in the mixture with the normal isomer, after treatment with $AlCl_3$[a]

(n+i)-PrPh : $AlCl_3$: PhH=1: 0.4: 4 (mols); 83°C, time: 1 h

No.	% iso in initial mixture	% iso in reaction mixture
1	100	94.3
2	48.2	40.3
3	23.6	15.5
4	10.7 (11.6[b])	10.75 : corrected : ca 10[c]
5	7.5	10.5 (uncorrected[c])
6	0[d]	5.8
7	100[e]	100

[a] The percentage of the normal isomer is the difference from 100 of the value given in the table.

[b] Value obtained by analysing the mixture diluted with benzene.

[c] Correction for the modification of ratio by the excess benzene; cf. *b*) above.

[d] Reaction time: 12 hours.

[e] Molar ratios : isopropylbenzene: $AlCl_3$: benzene = 1: 0.08:4.

$$\text{(1)} \qquad \begin{cases} r_{\text{appear,n}} = k_{i,n}\,[i] \\ r_{\text{disappear,n}} = k_{n,i}\,[n] + k_{n,d}\,[n] \end{cases}$$

$$\text{(2)} \qquad \begin{cases} r_{\text{appear,i}} = k_{n,i}\,[n] \\ r_{\text{disappear,i}} = k_{i,n}\,[i] + k_{i,d}\,[i] \end{cases}$$

[8] A similar observation can be made about the equilibrium compositions found in the isomerization of other alkylbenzenes, for instance : R. M. ROBERTS and co-workers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 640 (1959); **85**, 1168 (1963); G. A. OLAH and co-workers, *J. Org. Chem.*, **29**, 2315 (1964).

As all the reactions were made in the same conditions, the concentrations of other reagents were included in the rate constants.

$$[\mathrm{n}]_{t+dt} = [\mathrm{n}]_t + (r_{\mathrm{appear,n}} - r_{\mathrm{disappear,n}})\, dt \tag{3}$$

$$[\mathrm{i}]_{t+dt} = [\mathrm{i}]_t + (r_{\mathrm{appear,i}} - r_{\mathrm{disappear,i}})\, dt \tag{4}$$

For the "constant-ratio mixture":

$$([\mathrm{n}]/[\mathrm{i}])_{t+dt} = ([\mathrm{n}]/[\mathrm{i}])_t = \ldots = ([\mathrm{n}]/[\mathrm{i}])_0 = ([\mathrm{n}]/[\mathrm{i}]) = K_{\mathrm{ap}} \tag{5}$$

whence

$$([\mathrm{n}]_{t+dt} - [\mathrm{n}]_t)/([\mathrm{i}]_{t+dt} - [\mathrm{i}]_t) = \tag{6}$$

$$= (r_{\mathrm{appear,n}} - r_{\mathrm{disappear,n}})/(r_{\mathrm{appear,i}} - r_{\mathrm{disappear,i}}) = K_{\mathrm{ap}}\,.$$

By introducing into (6) the rate expressions from (1) and (2), it results:

$$\frac{(K_{\mathrm{ap}} + 1)\, k_{\mathrm{i,n}} + K_{\mathrm{ap}}\, k_{\mathrm{i,d}}}{(K_{\mathrm{ap}} + 1)\, k_{\mathrm{n,i}} + k_{\mathrm{n,d}}} = [\mathrm{n}]/[\mathrm{i}] = K_{\mathrm{ap}} \tag{7}$$

Taking into account that $K = k_{\mathrm{i,n}}/\, k_{\mathrm{n,i}}$, it results:

$$K = K_{\mathrm{ap}} - \frac{K_{\mathrm{ap}}}{K_{\mathrm{ap}} + 1}\,(k_{\mathrm{i,d}} - k_{\mathrm{n,d}})/k_{\mathrm{n,i}} \tag{8}$$

From table 1, $K_{\mathrm{ap}} = 9$, therefore:

$$K = 9 - 0{,}9\ \ (k_{\mathrm{i,d}} - k_{\mathrm{n,d}})/k_{\mathrm{n,i}}\,. \tag{9}$$

The numerator in the correction term of equation (9) comprises the difference between the "disappearance rates" of the two isomers. In order to compare approximately these rates, normal- and isopropyl-benzene were treated as described in the experimental part with $AlCl_3$ in the presence of a small amount of chlorobenzene.

Chlorobenzene is found to be unaffected by water-promoted aluminium chloride in conditions even more severe than the conditions employed by us.[9] The increase in the chlorobenzene/propylbenzene ratio can be a measure for the estimation of the disappearance of the initial isomer (normal or iso), in reactions other than isomerization. The results are given in table 2.

From table 2 a "disappearance ratio" iso : normal of 1.65 is obtained that is $k_{\mathrm{i,d}}$ and $k_{\mathrm{n,d}}$ in eq. (9) have comparable values *).

The data from table 2 show also that the denominator of the correction term ($k_{\mathrm{n,i}}$) cannot be small relatively to the $k_{\mathrm{n,d}}$ (because of mild reaction conditions).

---

[9] G. A. OLAH, W. S. TOLGYESI and R. E. A. DEAR, *J. Org. Chem.*, **27**, 3441 (1962).

*) From data of R. M. Roberts[8] under more drastic conditions (undiluted alkylbenzene, 100°, 3 hours) a "disappearance ratio" of 1.90 can be calculated.

These facts allow us to infer that the correction term of equation (9) does not influence much the value of the equilibrium constant. However formula (8) should modify considerably the equilibrium constant when the difference $k_{i,d} - k_{n,d}$ is much higher than $k_{n,i}$.

Table 2

Isomerizations of propylbenzenes in the presence of chlorobenzene

No.	Initial propylbenzene	Chlorobenzene, % [a]		Propylbenzene "disappeared" %
		Initially	Finally[bc]	
1	normal	5.15	6.0	14.8
2	iso	4.9	6.4	24.6

[a] Moles %, as given by gas-liquid chromatography.

[b] Relatively to the chlorobenzene + propylbenzenes.

[c] Corrected values; see [c]) under table 1.

The "true" thermodynamic equilibrium composition is therefore higher, probably only with a few percents, than that obtained from table 1 (a value of 10% isopropylbenzene).

On the Mechanism of the Rearrangement of Propylbenzenes

Several possible mechanisms were proposed for this reaction.[1,3,6,10]

Any mechanism should explain both the isomerization of normal and isopropylbenzene, and the equilibration of C-α and C-β positions in the normal isomer. [3]

Another fact which was evidenced [1] but not discussed subsequently is the independence of the C-α and C-β equilibration (therefore also of isomerization) and of disproportionation.

None of the mechanisms proposed excepting the last one [10] (suggested by the work of Streitwieser on the transalkylation of ethylbenzene [11]) is successful in explaining an important finding of the "isotopic isomerization" of *n*-propylbenzene : the absence of radioactivity in the γ-position of the side chain. [1]

The mechanism based on diphenylpropanes as key-intermediates [10] consists in admitting that the initial benzylic carbonium ion reacts with the solvent (benzene), affording 1,1-diphenylpropane which undergoes subsequent hydryde ion abstraction and rearrangements. This mechanism also has the advantage that it does not involve primary carbonium ions (which are proved by Karabatsos [12] to be unlikely in the reactions in which the more stable secondary and tertiary carbonium ions are possible).

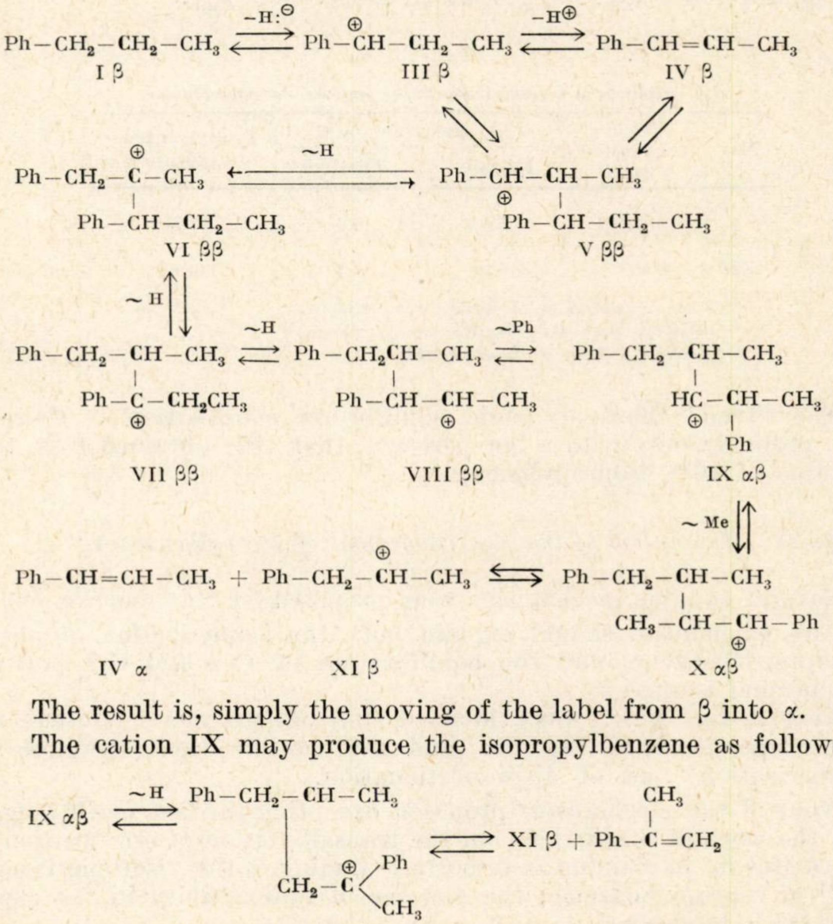
---

[10] R. M. Roberts, A. A. Khalaf and R. N. Greene, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2846 (1964).

[11] A. Streitwieser, jr. and L. Reif, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1988 (1964).

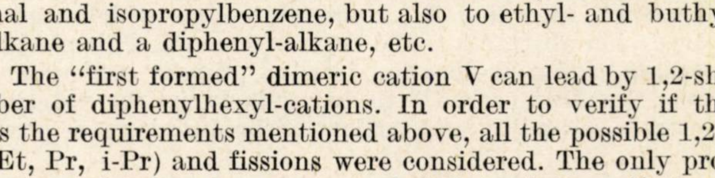
[12] G. J. Karabatsos and F. M. Vane, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 729 (1963).

We point out that there is still another mechanism which can satisfy these requirements, namely the one which involves dimeric cationic species (see reference [12]), as represented in the following chart :



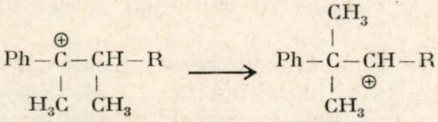
The result is, simply the moving of the label from β into α.

The cation IX may produce the isopropylbenzene as follows :



The dimeric carbonium ions can lead by fission not only to the normal and isopropylbenzene, but also to ethyl- and buthylbenzenes, to an alkane and a diphenyl-alkane, etc.

The "first formed" dimeric cation V can lead by 1,2-shifts to a great number of diphenylhexyl-cations. In order to verify if this mechanism fulfils the requirements mentioned above, all the possible 1,2-shifts (H, Ph, Me, Et, Pr, i-Pr) and fissions were considered. The only proviso was that primary carbonium ions were excluded (as intermediates or fission products). A chart comprising 80 (or, considering the different positions of labels – 470) $C_{18}H_{21}$ cations was obtained. In this chart, the carbonium ions corresponding to *n*-propylbenzene (III and XI) and the propenylbenzene can occur as fission products 65 times, the label being for 21 times in α, 19 times in β, 11 times in $\alpha + \beta$ (dilabelled), 11 times unlabelled, and for one time in γ, $\alpha + \gamma$ and $\beta + \gamma$ (that is three times out of 65, 4.6% in γ). Moreover, the label can appear in the γ-position only by a shift of the kind:



$$\underset{\text{XIV}}{Ph-\overset{\oplus}{\underset{H_3C}{C}}-\underset{CH_3}{CH}-R} \longrightarrow \underset{\text{XV}}{Ph-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-\underset{\oplus}{CH}-R}$$

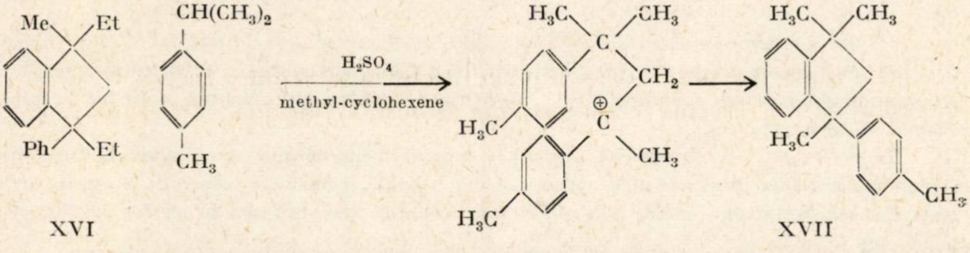
XIV XV

which implies the transformation of the benzylic tertiary cation XIV into the secondary aliphatic XV. It was found in the case of tert-amylbenzene [6] (and confirmed subsequently [13]) that the actual shifting tendency is opposite, from XV to XIV.

The "dimeric" cations can therefore intervene in the isomerisation of propylbenzene (and of other alkylbenzenes) as alternative intermediates to the diphenylpropanes. [10] Intervention of the last only cannot explain some facts which are well rationalized by the present mechanism:

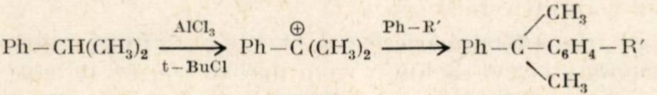
— Isolation of butylbenzenes from the mixture, of treating of 1,2-diphenylpropane with $AlCl_3-H_2O$ [10]

— Isolation of 1,3-diethyl-1-phenyl-3-methyl-hydrindene (XVI) from the reaction of sec-butylbenzene.[10] It is noteworthy that from *p*-cymene, the related compound XVII can be obtained in similar conditions in 60–82% yield. [14]



XVI XVII

— The isomerization of isopropylbenzene cannot be represented by the "diphenylpropyl-scheme", without the intervention of primary carbonium ions. Thus, the alkylations of an aromatic with cumene in the presence of a hydride ion acceptor gives a 2,2-diphenylpropane derivative (XIX) [15]:



$$\underset{\text{II}}{Ph-CH(CH_3)_2} \xrightarrow[t-BuCl]{AlCl_3} \underset{\text{XVIII}}{Ph-\overset{\oplus}{C}(CH_3)_2} \xrightarrow{Ph-R'} \underset{\text{XIX}}{Ph-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-C_6H_4-R'}$$

II XVIII XIX

---

[13] R. M. Roberts and Y. W. Han, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1168 (1963).

[14] V. N. Ipatieff, H. Pines and R. L. Olberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2123 (1948).

[15] C. Serres and R. K. Fieles, *J. Org. Chem.*, **28**, 1624 (1963).

This compound can lead to normal-propylbenzene only through a primary carbonium ion *).

These facts indicate that "dimeric" carbonium ions are probable intermediates in the reactions of alkylbenzenes catalyzed by Friedel-Crafts catalysts. However, they do not preclude the other possible intermediates (as diphenylpropane in the isomerization of propylbenzene, and even the simple monomeric cations in the case of sec-butylbenzene or tert-amylbenzene).

It is noteworthy that all the reactions of alkylbenzenes catalyzed by Friedel-Crafts catalysts (classified by R. M. Roberts[4] in five classes) may be divided into two broad classes, according to the action of the catalyst, namely:

1. Ring protonation,
2. Hydride-ion abstraction from the side chain.[6]

Generally, the dealkylation and the Jacobsen rearrangement fall in the first class, the side chain isomerization and the fragmentation — in the second. The disproportionation reactions are commonly of the first type[16]; however in the case of ethylbenzene it was found to occur by the second mechanism.[11]

All these reactions are very complex; a given product can often arise from a precursor by more than a single path. Thus, the problem is more correctly settled, if one tries not to establish *the mechanism*, but only *the predominant mechanism*.

EXPERIMENTAL

Materials: Propylbenzenes were synthetized as described in the literature.[6] The chlorobenzene was a commercial C.P. product, redistilled. The benzene was C. P., dried over sodium. Aluminium chloride was commercial C.P., anhydrous, resublimated, exposed to air for 20 min., before the reactions.

Isomerizations: A mixture of *n*-propyl-, isopropylbenzene and aluminium chloride was stirred under reflux in excess of benzene (0.4 moles $AlCl_3$, 4 moles benzene, at 1 mole total propylbenzenes), for one hour. The aluminium chloride was exposed to air for 20 minutes, before the reaction.

The catalyst (1.8 g) was introduced into a 100 ml two-necked flask, equipped with a reflux condenser with a calcium chloride tube, and with a magnetic stirrer and placed on an oil bath of 95°. After five minutes, a solution of 4 g propylbenzene (or mixture) in 10.5 g benzene was added through the side arm. Boiling starts immediately. The mixture was refluxed with stirring for 1 hour, then the flask was immersed in crushed ice, and 15 ml ice-water were added.

The layers were separated, the aqueous layer was extracted twice with ether, the combined organic layers were washed twice with 5% potassium carbonate and with water. The

---

*) A conclusive argument for the mechanism presented above would be the finding of dilabelled and unlabelled molecules in the isomerization product of an α- (or β-) isotopic labelled *n*-propylbenzene by the mass spectrum.

[16] See, for instance: G. A. Olah, M. W. Meyer and N. A. Overchuk, *J. Org. Chem.*, **29**, 2310 (1964).

solution was dried over calcium chloride and evaporated on a water bath, through a fractionating column, until the water bath reached 95°. The residue was analysed by gas chromatography.

Analyses : Chromatograms were recorded by a gas-chromatographic apparatus having a catharometer detector. The solutions were analysed on a 2.4 m column with 6 mm diameter, filled with 20% dibenzyl sebacate on sterchamol (pretreated with 2.5% sodium capronate) at 160°, with hydrogen as carrier gas.

Acknowledgement : The subject of the present work was proposed to the author by Professor C. D. Nenitzescu, as a theme for his thesis. The author is indebted for this support.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 467–470 (1965)

INFRARED ABSORPTION OF THE STEROIDAL $\Delta^{3,5}$-dienic SYSTEM IN THE REGION 400–1000 cm^{-1} *

FRANCISC HODOŞAN [1] and NICOLAE ŞERBAN

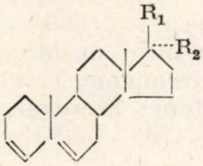
Institute of Chemistry of the Academy of the R.P.R., Cluj, Str. Donath 59–65

Received October 12, 1964

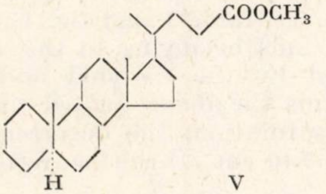
The characteristic absorption pattern of the $\Delta^{3,5}$-dienic system in the olefinic C—H out-of-plane bending region was determined.

The absorption in the region below 1000 cm^{-1} of the $\Delta^{3,5}$-unsaturated steroids has not been yet seriously investigated. Determinations carried out on a single substance by Henbest *et al.*[2] led to the following conclusion: "With the heteroannular $\Delta^{3,5}$-cholestadiene, only weak bands occurred between 900 and 650 cm^{-1}. Examination with a KBr prism showed the main *cis*-band at 616 cm^{-1} (ε 150)".

In possession of a series of $\Delta^{3,5}$-dienes I–IV, prepared as it was previously reported,[3] we decided to verify the affirmation of the quoted authors. As our substances had several oxygenated functional groups in sufficiently remote positions, the $\Delta^{3,5}$-dienic system could not be influenced notably. As reference compound, a fully saturated steroid, V, was used.



I. R_1 : $-CO-CH_3$
R_2 : H
II. R_1 : $-CO-CH_3$
R_2 : $-OH$
III. R_1 : $-CO-CH_3$
R_2 : $-OAc$
IV. R_1 : $-CH(CH_3)CH_2CH_2COOCH_3$
R_2 : H



V

---

* This work was performed in the frame of the cooperation convention with the Chemical-Pharmaceutical Research Institute, Cluj.

[1] To whom correspondence concerning this paper should be addressed.

[2] H. B. Henbest, G. D. Meakins and R. A. L. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 997.

[3] F. Hodoşan, N. Şerban, I. Jude, A. Pop-Gocan and A. Balogh, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 637 (1964).

The measurements were performed in KBr pellets, with a Zeiss UR 10 spectrometer, by using a KBr prism for the region 400–700 cm^{-1} and a NaCl one for 700–1000 cm^{-1}. The concentration was 0.05 moles/1000 g KBr. The obtained data are enlisted in table 1. [4]

By comparing the absorption frequencies, we found five prominent peaks, occurring in the substances I–IV and missing from the saturated compound V, namely :

No. 11 : 616–621 cm^{-1}, s–vs
„ 17 : 728–730 „ , m–s
„ 18 : 766–768 „ , m–s
„ 21 : 800–808 „ , m–s
„ 32 : 945–955 „ , variable.

This absorption pattern may be used, therefore, for the characterization of the $\Delta^{3,5}$-dienic system. Two other bands may be also mentioned as being very probably correlated with this type of unsaturation ; they are situated as follows :

No. 24 : 843–850 cm^{-1}, s
„ 26 : 880–888 „ , m–s

and differ from those of the saturated compound V, occurring in the same ranges, only by their intensities.

Contrary to the affirmation that the positions of the olefinic C–H out-of-plane bending bands are not affected much by conjugation,[5] significant differences between the spectrum of the $\Delta^{3,5}$-dienic system and that of the isolated double bond Δ^{3} can be observed. This latter has two main bands at 671 and 773 cm^{-1}, according to the measurements carried out on Δ^{3}-5α-cholestene.[6] In the $\Delta^{3,5}$-dienes I, III, IV, we found no significant absorption around 670 cm^{-1}, only in compound II a medium band was observed in this region ; the peaks at 665–666 cm^{-1} in compounds I and III are too low to be taken into consideration (band no. 14, table 1). On the other hand, the higher frequency band of the Δ^{3} bond is present in the spectrum of the $\Delta^{3,5}$ system ; however, it appears slightly shifted to lower frequencies, at 766–768 cm^{-1} (band no. 18, table 1).

A special attention must be paid to the absorption in the region 616–621 cm^{-1} (band no. 11, table 1 and fig. 1), which was found to be the strongest from the bands belonging to the $\Delta^{3,5}$ system. This band is undoubtedly produced by the *cis*-bond and its occurrence in the compounds I–IV confirms the above quoted finding of Henbest. [2]

As for the Δ^{5} unsaturation, the occurrence of its characteristic bands (at about 800 and 840 cm^{-1})[7] can be recognized in the spectra of

---

[4] The measurements were carried out in the infrared spectral laboratory of the institute, under the leadership of Mrs. Erica Hamburg.

[5] K. Nakanishi, "Infrared Absorption Spectroscopy", Holden-Day, San Francisco, and Nankodo Co. Ltd., Tokyo, 1962, p. 24.

[6] H. B. Henbest, G. D. Meakins and G. W. Wood, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 800.

[7] G. Roberts, B. S. Gallagher and R. N. Jones, "Infrared Absorption Spectra of Steroids, An Atlas", Interscience Publishers, Inc., New York, 1958, vol. II, p. 31.

Table 1

	I	II	III	IV	V
1	415 *w*	407 *w*	400 *w*	404 *w*	
2		435 *w*			435 *w*
3		455 *w*	466 *w*		470 *w*
4		[487]	505 *s*		484 *w*
5		535 *m,b*		525 *w*	
6	548 *w*	555 *m*	553 *m*		
7			[560]	567 *m*	
8			584 *s*		580 *m,b*
9	592 *m*	594 *vs*	[595]		
10	[605]	606 *vs*		603 *m*	
11	**621** *s*	**619** *vs*	**616** *vs*	**618** *vs*	
12	642 *vw*				635 *w*
13			655 *w*		
14	665 *vw*	670 *m*	666 *w*		
15			701 *m*	700 *w*	704 *w*
16	708 *vw*			710 *w*	722 *w*
17	**730** *m*	**730** *s*	**730** *m*	**728** *m*	
18	**767** *m*	**766** *s*	**768** *m*	**768** *s*	
19			[775]		782 *s*
20					797 *vw*
21	**805** *m*	**808** *s*	**800** *m*	**807** *s*	
22		819 *w*	820 *w*		820 *vw*
23		[836]	835 *m*		830 *w*
24	843 *s*	848 *s*	843 *s*	850 *s*	[845] 853 *m*
25	875 *w*	874 *s*	860 *s*	869 *m*	868 *m*
26	888 *m*	888 *s*	882 *m*	880 *m*	886 *w*
27				895 *m*	
28			901 *w*	904 *m*	900 *m*
29	912 *w*	910 *w*	916 *m*		
30		922 *s*			
31	933 *m*	934 *s*	934 *m*	930 *m*	934 *m*
32	**955** *w*	**950** *s*	**946** *s*	**945** *w*	
33		968 *m*	967 *vs*	962 *m*	960 *s*
34	978 *m*	980 *s*	[980]		976 *s*
35		993 *m*	995 *w*	992 *s*	

vw = very weak; *w* = weak; *m* = medium; *s* = strong; *vs* = very strong; *b* = broad; [ ] shoulder.

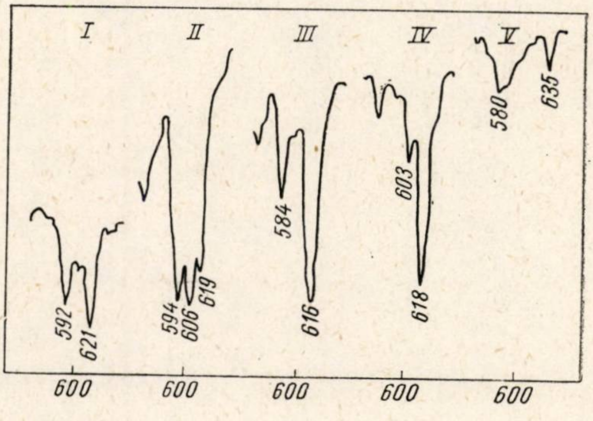


Fig. 1

the $\Delta^{3,5}$-dienes I—IV in slightly higher frequency ranges (bands no. 21 and 24).[9]

We mention finally that the 20-keto group in compounds I and II produces a medium to strong band at 592—595 cm^{-1} (band no. 9, table 1 and fig. 1), as expected.[8] In compound III in this range only a shoulder can be observed, but a strong band occurs somewhat lower at 584 cm^{-1} (band no. 8). The occurrence of a strong peak in substances II and IV (and a shoulder in I) at 603—606 cm^{-1} is also noteworthy, but no assignment can be made for the moment.

---

[8] S. Weinmann, *Compt. rend.*, **255**, 2072 (1962).

[9] A prominent band at 812 cm^{-1} (in CS_2) found in the spectrum of ethyl 19-acetoxy-$\Delta^{3,5,14}$-etiatrienate was tentatively assigned to the $\Delta^{3,5}$-dienic system by M. Ehrenstein and M. Dünnenberger, *J. Org. Chem.*, **21**, 774 (1956).

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 471–480 (1965)

ÜBER DIE STRUKTUR DER BENZALACETOPHENON-SEMICARBAZONE UND -THIOSEMICARBAZONE

S. AVRAMOVICI, I. GABE und I. ZUGRĂVESCU

Vom Lehrstuhl für organische Chemie der Universität „Al. I. Cuza", Jassy

Eingegangen am 21. Oktober 1964

Es wird die *cis-trans-* und *syn-anti-*Isomerie von Benzalacetophenon-semicarbazonen und -thiosemicarbazonen studiert. Diese Isomerien werden mit Hilfe von Absorptionsspektren im IR- und UV-Bereich nachgewiesen, wobei je zwei isomere Produkte für jede Verbindung erhalten wurden. Es wurde gezeigt, daß diese Isomere den Formen *cis-syn* und *trans-anti* entsprechen. Das chemische Verhalten der genannten Verbindungen läßt auf die Gegenwart von Thion- und Thiolformen schließen, was auch aus den spektrophotometrischen Bestimmungen ersichtlich ist.

Frühere Arbeiten[1] zeigten, daß einige Thiosemicarbazone nichtgesättigter Ketone durch Zyklisierung mit Monochloraceton zwei stereoisomere Verbindungen ergeben, deren IR-Spektren in den Gebieten der C=C und C=N Absorptionen unterschiedliche Banden aufweisen. Das Vorhandensein einer *cis-trans-* und einer *syn-anti-*Isomerie bei den oben genannten Bindungen, gestattet es vorauszusetzen, daß auch im Falle der Ausgangsprodukte mehrere stereoisomere Formen vorhanden sein müssen.

Die in unserer Arbeit gebrachten Ergebnisse beziehen sich auf Verbindungen, welche sich durch Kondensation von Benzalacetophenon mit Thiosemicarbaziden ergeben, und welche, je nach den Arbeitsbedingungen, zu zwei Thiosemicarbazonen führen, von denen eine mit Schmp. 145° bei pH-Werten um 5,[2] und die zweite mit Schmp. 203° — 204°, sich bei pH-Werten um 8—9[3] abscheiden. Um einen Vergleich mit den entsprechenden Semicarbazonen zu ermöglichen, synthetisierten wir auch diese Verbindungen, und zwar eine mit Schmp. 178° bei pH-Werten um 5,[4] und eine zweite mit Schmp. 140° bei pH-Werten um 8—9. Letztere Verbindung scheint aus der Literatur noch nicht bekannt zu sein.

---

[1] I. Zugrăvescu und S. Abramovici, *Anal. Şti. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, Sect. I*, **9**, 535 (1963).

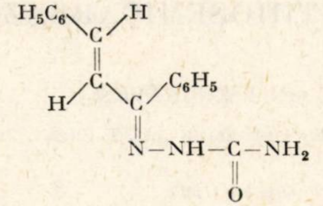
[2] G. Combes, M. Hebbelynck und J. Ledrut, *Bull. Soc. chim. France*, **1953**, 315.

[3] C. V. Gheorghiu und S. Abramovici, *Anal. Şti. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, Sect. I*, **3**, 381 (1957).

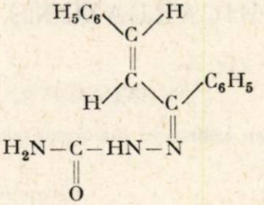
[4] J. Heilbron und F. J. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **101**, 1482 (1912); **103**, 1504 (1913).

Mit der Struktur von Semicarbazonen befaßten sich M. Heilbron und F. J. Wilson, [4] wie auch H. Stobbe und K. Bremmer. [5]

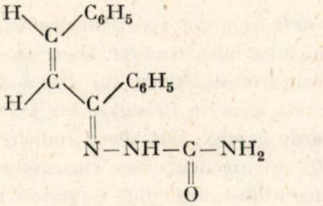
Von den vier möglichen Isomeren:



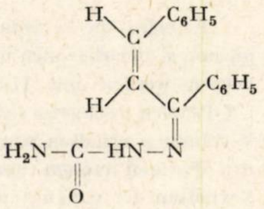
Ia



Ib



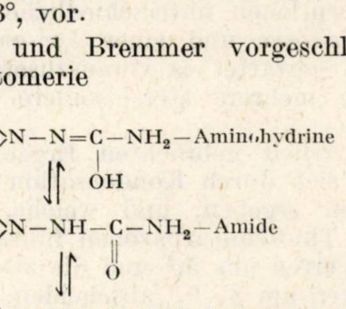
IIa



IIb

schlagen die erwähnten Forscher die Struktur IIb (*cis* und *syn* gegenüber dem olefinischen Wasserstoff) für die stark phototrope Semicarbazone mit Schmp. 178°, und die Struktur Ia (*trans* und *anti* gegenüber dem olefinischen Wasserstoff) für die nicht phototrope Semicarbazone mit dem Schmp. bei 163°, vor.

Die von Stobbe und Bremmer vorgeschlagene Erklärung der Phototropie durch Tautomerie



führte zu keinen wesentlichen Beweisen. Dasselbe läßt sich auch über die von den oben genannten Autoren angeführten UV-Spektren sagen.

Die Ergebnisse unserer Bestimmungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

---

[5] H. STOBBE und K. BREMER, *J. prakt. Chem.*, **123**, 243 (1929).

Die Semicarbazone Ia ist ein *trans*-Isomer, was aus der Gegenwart einer scharfen Absorptionsbande um 976 cm^{-1} hervorgeht.[6] Die Valenzschwingung $\nu_{C=O}$ liegt bei 1715 cm^{-1} (in Chloroformlösung bei 1705 cm^{-1}), also bei einem Wert der für eine nicht gestörte C=O-Valenzschwingung zu erwarten ist. Das Absorptionsmaximum ändert bei Verdünnung der Lösung seine Lage nicht. Die Intensität der Bande ist proportional zur Konzentration, so daß ein Vorhandensein von zwischenmolekularen Wasserstoffbrücken auszuschließen ist. [7] Die Absorption um 1584 cm^{-1} ist der zweiten Amid-Bande zugeordnet.

Im Gebiete der NH-Valenzschwingungen erscheint eine Bande um 3474 cm^{-1}(ν_aNH), und eine zweite um 3353 cm^{-1} (ν_sNH). Die Banden um 3295 cm^{-1} und 3299 cm^{-1} sind einer assoziierten NH-Gruppe zugeordnet.

Die Verbindung IIb (Tabelle 1) ist ein *cis*-Isomer, was schon aus dem Fehlen der Bande um 972 cm^{-1} ersichtlich ist. Die Carbonylvalenzschwingung ist im festen Zustande (KBr-Preßlinge) bei 1682 cm^{-1} zu beobachten; in Chloroformlösung erscheint das Maximum bei 1690 cm^{-1}. Gegenüber der Verbindung Ia, ist also die Carbonylfrequenz um 15 cm^{-1} nach kleineren Werten verschoben. Diese Bande verändert bei sehr starker Verdünnung (10^{-2}—10^{-6}M) ihre Lage nicht, was ein Vorhandensein von zwischenmolekularen Wasserstoffbrücken ausschließt.

Wenn man die Verschiebung der C=O-Frequenz von 15 cm^{-1} gegenüber der Verbindung Ia in Betracht zieht, so handelt es sich offenbar in diesem Falle um die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke. Eine solche Brückenbildung erscheint nur dann möglich, wenn es sich um eine *syn*-Struktur gegenüber dem nächstgelegenen olefinischen Wasserstoffatom handelt.

Die Amid-Bande II liegt bei 1583 cm^{-1}. Im Gebiete der NH-Valenzschwingungen sind bei den im festen Zustande aufgenommenen Spektren Banden bei 3482 cm^{-1} und 3246 cm^{-1}, wie auch eine sehr breite Bande um 2985 cm^{-1} zu erwähnen. Die ersten zwei Banden lassen mit Sicherheit die Bildung zwischenmolekularer Wasserstoffbrücken erkennen.

In chloroformischer Lösung erscheinen drei scharfe Banden bei 3525 cm^{-1}, 3405 cm^{-1} und 3370 cm^{-1}, welche bei Verdünnung der Lösungen ihre Lage nicht verändern. Daraus wird geschlossen, daß Verbindung IIb im festen Zustande stark assoziiert ist.

Die Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke wurde auch bei anderen Verbindungen durch die Verschiebung der C=O-Frequenz erkannt. So ist aus der Literatur [8,9] zu entnehmen, daß im Falle einer intramolekularen Wasserstoffbrücke, im festen Zustande, diese Frequenz bei 1680 cm^{-1} beobachtet wird. Auch Verbindung III

---

[6] L. J. Bellamy, „Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", Steinkopff-Darmstadt, 1955, S. 37.

[7] Ebenda, S. 166.

[8] P. W. Sadler, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 957.

[9] P. De Maya, *Canad. J. Chem.*, **38**, 950 (1960).

Tabelle 1

Verbindung	Schmp.	Farbe	UV-Spektren				IR-Banden in cm^{-1}					
			Et–OH		CHCl$_3$		3500–3000		1750–1600		1600–1200	1100–900
			λ_{max} mμ	ε_{max}	λ_{max} mμ	ε_{max}	KBr-Preßlinge	Lösung CHCl$_3$	KBr-Preßlinge	Lösung CHCl$_3$	KBr-Preßlinge	KBr-Preßlinge
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
I a	178°	gelb			310	37500	3474 (m) 3358 (m) 3295 } (m) 3229 }		1715 (s.s)	10^{-2} M 1705 5.10^{-3} M 1705 1.10^{-3} M 1705 5.10^{-4} M 1705	1584 (s)	978 (m)
II b	140°	weiss					3482 (s.s) 3246 (w) 2985 (s)	10^{-2}M { 3525 (m) 3405 } (m) 3370 } 10^{-3}M { 3525 (m) 3405 } (m) 3370 }	1682 (s.s)	10^{-2} M 1690 5.10^{-3} M 1690 1.10^{-3} M 1690 5.10^{-3} M 1690 1.10^{-4} M 1690	1588 (s)	
III	175°	gelb					3465 } (m) 3450 } 3290 } (m) 3210 }		1682 (s.s) 1719 (s.h)		1590 (s)	

IV	145°	gelb	330	42500	336	37500	3470 (m) 3355 (m) 3189, 3155 (m)	3520 (m) 3380 (m) 3340 (m)	1589 (s) 1500 (s)		1260, 1280 (m)	971 (m)
IV a (deuteriert)							3470, 3445 (m) 3290 (m) 3190 (m) 2415 (m)					
IV b	130°	orange-rot					3475 (m) 3290 (m) 3180, 3160 (s.w)		1590 (s) 1500 (s)			981 (m)
V	204°	weiss-gelb	320	26750	325	25000	3480 (m) 3355 (m) 3150 (s.w)	3530 (m) 3405 (m)	1570 (s) 1477 (s)		1368 (s) 1400 (s)	
V a (deuteriert)							3485 (m) 3355 (m)					

(Tabelle 1) ermöglicht die Bildung einer Wasserstoffbrücke zwischen dem Wasserstoffatom des sekundären Stickstoffes und dem Sauerstoffatom der ketonischen Carbonylgruppe; bei dieser Verbindung sind im Spektrum zwei Banden für die $\nu_{C=O}$-Schwingung zu beobachten, und zwar eine bei 1682 cm^{-1} und die zweite bei 1719 cm^{-1} (Schulter). Die erste Bande rührt von einer durch Wasserstoffbindung nach niedereren Frequenzen verschobenen Carbonylschwingung her.

Bei Verbindung III liegt die zweite Amidbande um 1590 cm^{-1}, und im Gebiete der Valenzschwingungen der NH_2- und NH-Gruppen lassen sich Banden bei 3465 cm^{-1}, 3450 cm^{-1}, 3290 cm^{-1} und 3210 cm^{-1} deutlich erkennen.

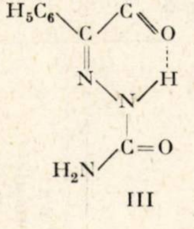
Die Tatsache, daß bei Verbindung Ia keine intramolekulare Wasserstoffbrückenbildung zu beobachten ist, kann mit einer *anti*-Konfiguration in Zusammenhang gebracht werden.

Bei den Thiosemicarbazonen handelt es sich im Falle der Verbindung IV um ein *trans*-Isomeres (Absorbtion um 971 cm^{-1}) und wahrscheinlich um eine *anti*-Konfiguration.

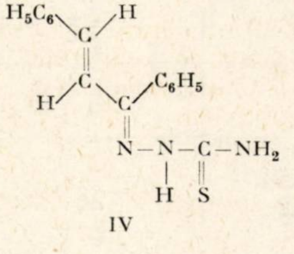
Das Spektrum der festen Substanz liefert zwei gut ausgebildete Absorptionsbanden bei 3470 cm^{-1} und 3289 cm^{-1}, wie auch eine sehr breite Bande, von geringer Intensität, mit Maxima bei 3189 cm^{-1} und 3155 cm^{-1}. In chloroformischer Lösung treten drei sehr scharfe Banden um 3520 cm^{-1}, 3380 cm^{-1} und 3340 cm^{-1}, welche wohl nicht assoziierten NH-Gruppen zuzuschreiben sind. Gegenüber der im festen Zustande aufgenommenen Spektren, ist die Bande bei 3340 cm^{-1} um 180 cm^{-1} nach größeren Frequenzen hin verschoben. Wir können also annehmen, daß im festen Zustande sich starke zwischenmolekulare Wasserstoffbindungen bilden.

Die Thiosemicarbazone V (Tabelle 1) ist eine *cis*-Form. Um 970 cm^{-1} läßt sich keine Absorption erkennen. Auch die erheblich geringere Löslichkeit gegenüber der *trans*-Form (IV) läßt auf eine *cis*-Struktur schließen.[8] Im Gebiete der NH_2-Valenzschwingungen konnten wir nur zwei Banden bei 3480 cm^{-1} und 3355 cm^{-1} beobachten. In chloroformischer Lösung sind diese Banden bei 3530 cm^{-1} und 3405 cm^{-1} wiederzufinden, so daß wir annehmen müssen, daß es auch hier sich im Falle der Verbindung im festen Zustande um zwischenmolekulare Wasserstoffbrückenbildungen handelt.

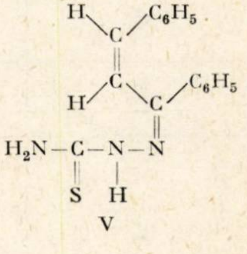
Das Spektrum von Verbindung V in $CHCl_3$



III



IV



V

unterscheidet sich von dem der Verbindung IV durch das Fehlen einer für die Gruppe N^2-H charakteristischen Frequenz. Ebenso lassen sich auch noch andere Unterschiede erkennen. So erscheinen bei Verbindung V zwei sehr starke Absorptionsbanden um 1570 cm^{-1} und 1477 cm^{-1}, wovon letztere sehr breit ist und aus drei überlagerten Banden besteht. Bei Verbindung IV haben diese Absorptionen viel kleinere Intensitäten und sind nach 1589 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} verschoben.

Bei dem Vergleiche der Spektren kommen auch noch andere Unterschiede im Bereiche zwischen 1100 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} dazu. Verbindung V absorbiert stark nahe bei 1368 cm^{-1} (überlagerte Banden) während bei Verbindung IV eine breite Absorptionsbande um 1260 cm^{-1} und 1280 cm^{-1} in den Vordergrund tritt. Aus den Literaturangaben läßt sich entnehmen, daß im allgemeinen, die Absorption der C=S-Gruppe sich in diesem Bereich befindet.[8] Eine genaue Zuordnung der C=S-Schwingungen ist jedoch mit Schwierigkeiten verbunden. Dasselbe trifft auch für die SH-Gruppe zu, welche einwandfrei nur nach der um 2500 cm^{-1} liegenden Absorption zugeordnet werden kann. Durch die Möglichkeit einer Wasserstoffbrückenbindung mit dem Wasserstoffatom der SH-Gruppe wird eine solche Zuordnung noch schwieriger.

Im Falle von Verbindung V könnte man annehmen, daß die überlagerten Banden um 1368 cm^{-1} auf eine Schwingung der SH-Gruppe hindeuten; eine solche Gruppe könnte sich durch die Umlagerung des Wasserstoffes des N^2-Atoms zum S-Atom, und Entstehung einer neuen C=N-Bindung, bilden.

Das Spektrum von Verbindung V im festen Zustande als KBr-Preßling, mit einer Konzentration von 1,5 % aufgenommen, weist eine breite, schwache Absorptionsbande um 2500 cm^{-1} auf. Diese Tatsache könnte vielleicht die obige Annahme unterstützen.

Verbindung V könnte also eine Izothiosemicarbazonstruktur besitzen. Diese ist wahrscheinlich durch Synthese im alkalischen Medium begünstigt.

Versuche einer S-Methylierung um die SH-Absorption näher zu untersuchen, führten zu keinen Ergebnissen, da die Methylierung in geeigneten Lösungsmitteln, mit Diazomethan, ein Gemisch mit Zersetzungsprodukten ergab, und es nicht möglich war ein genügend reines Produkt zu erhalten. Diesbezügliche Versuche werden fortgesetzt.

Durch Deuterierung der zwei besprochenen Tiosemicarbazone konnten wir für die oben besprochenen Strukturen weitere Anhaltspunkte finden. Die Deuterierung wurde in nicht homogener Phase mit etwa 30 %igem D_2O vorgenommen.

Wie aus den in Tabelle 1 angeführten Ergebnissen ersichtlich, wurde im Falle der Verbindung Va keine Veränderung bemerkbar. Im Falle der Verbindung IVa erscheinen neue Absorptionsbanden bei 2540 cm^{-1} und 2415 cm^{-1}, welche wohl einer ND-Absorption zuzuschreiben sind.[10]

---

[10] L. J. Bellamy, „Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", Steinkopff-Darmstadt, 1955, S. 163.

Aus den Infrarotspektren der Verbb. IV und V kann man entnehmen, daß es sich um zwei verschiedene Isomere handelt. Diese Tatsache muß auch bei der Bildung von Salzen mit einwertigen Schwermetallen zum Ausdruck kommen. Wir stellten die Komplexsalze beider Verbindungen mit Cu^+ in ammoniakalischer Lösung her.

Im Falle der Thiosemicarbazone IV erhält man, wie erwartet, eine Verbindung, die der Bruttoformel $C_{16}H_{14}N_3SCu$ entspricht. Bei Verbindung V ist das Ausfällen von einer teilweisen Reduktion der ammoniakalischen Kupfersalzlösung begleitet.

Die Verbindungen IV und V verhalten sich auch gegenüber einer ammoniakalischen Silbersalzlösung verschieden. Die Verbindung IV bildet sofort einen zitronengelben Niederschlag, der lichtempfindlich ist, während die Verbindung V aus der ammoniakalischen Silbersalzlösung sofort metallisches Silber ausfällt. Dieses Verhalten der Verbindung V muß mit dem Vorhandensein einer reduzierenden Atomgruppe in Zusammenhang gebracht werden; eine solche Gruppe müßte -SH sein.

Die UV-Spektren der besprochenen Verbindungen gestatten folgende Feststellungen:

Bei der *trans*-Verbindung sind die Maxima, gegenüber der *cis*-Verbindung, nach höheren Wellenlängen verschoben. Die Thiosemicarbazone mit Schmp. 145° hat ein Absorptionsmaximum bei 336 mμ (in Chloroformlösung), während bei der entsprechenden *cis*-Verbindung (Schmp. 204°) dieses Maximum bei 325 mμ auftritt. Ein großer Unterschied ist bei den betreffenden Werten des molaren Extinktionskoeffizienten zu bemerken. Für die *trans*-Verbindung beträgt er 37500, für die *cis*-Verbindung nur 25000.

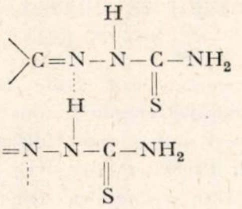
Bei Verwendung eines polareren Lösungsmittels als Chloroform, und zwar Äthanol, ist das Maximum der *trans*-Verbindung bei 330 mμ, das der *cis*-Verbindung bei 325 mμ zu beobachten. Der Wert des molaren Extinktionskoeffizienten ist in alkoholischer Lösung größer als in Chloroform (ε_{max} für *trans* —42500, ε_{max} für *cis* — 26750).

Erwartungsgemäß, absorbieren die Thiosemicarbazone bei höheren Wellenlängen als die entsprechenden Semicarbazone.

Die UV-Spektren führen zu Ergebnissen, welche mit den IR-Spektren im Einklang sind. Aus den erwähnten Befunden geht hervor, daß es sich bei den Thiosemicarbazonen von Benzalacetophenon um zwei Stereoisomere handelt: das Produkt mit Schmp. 145° ist eine *trans*-, und das mit Schmp. 204° eine *cis*-Form.

Wie oben schon erwähnt wurde, besitzt die Verbindung IV eine ausgeprägte Phototropie. Dem Sonnenlicht ausgesetzt geht ihre Farbe von gelb, über orange, nach rot über. Die Absorptionsmaxima in KBr-Preßlingen steigen von 523 mμ auf 537 mμ. Das IR-Spektrum zeigt Veränderungen im Gebiete der NH-Valenzschwingungen (Verb. IVb, Tabelle 1).

Dieses Verhalten läßt sich durch die Bildung von zwischenmolekularen Wasserstoffbrücken an dem alleinstehenden Elektronenpaar des Stickstoffatoms der Azomethynbindung erklären :



Die Verstärkung der Färbung könnte als Ursache die Bildung assoziierter Moleküle haben. Das beobachtete Verhalten ist nicht reversibel, und tritt nur im festen Zustande auf.

Ähnliches Verhalten von Thiosemicarbazonen wurde auch von P. W. Sadler[8] angeführt. Auch im Falle von Anilen[11, 12] und anderen Verbindungen,[13] konnte man ein solches Betragen beobachten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Benzalacetophenon-semicarbazone.* Zu einer Lösung von 5,2 g Benzalacetophenon, dargestellt nach Kostanecky und Rossbach,[14] in 150 ml Äthanol, wird eine Lösung von 3,2 g Semicarbazidchlorhydrat und 2 g Natriumacetat in 50 ml Wasser, zugegeben. Mit 5—6 Tropfen HCl wird der pH-Wert der Mischung auf 5 eingestellt. Nach einiger Zeit fällt eine gelbe, phototrope Verbindung aus. Schmp. 178°, aus Äthanol umkristallisiert.[4]

2. Man arbeitet wie unter 1., jedoch mit Zugabe von ungefähr 5 ml NaOH 20%, um den pH-Wert auf 8 zu bringen. Nach einiger Zeit fällt eine weiße, nicht phototrope Substanz aus. Aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 140°.

$C_{16}H_{15}ON_3$ (265) *ber.* : N 15,84%
gef. : N 15,59%

3. *Benzalacetophenon-thiosemicarbazone.* Zu einer Lösung von 1 g Benzalacetophenon in 40 ml Äthanol werden 0,7 g Thiosemicarbazide in 5 ml Wasser gelöst, und einige Tropfen HCl zugegeben (pH = 5). 25-minutenlanges Kochen unter Rückfluß ergibt, nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Äthanol, gelbe, phototrope Nadeln. Schmp. 145°.[2]

4. Wie vorher, aber mit Zugabe von einigen Tropfen NaOH 20% (pH = 8—9). 16-minutenlanges Kochen. Nach Umkristallisieren aus Äthanol weiß-gelbe Blättchen. Schmp. 204°.[3]

5. *Kupferkomplexe von Thiosemicarbazone.* Zu einer alkoholischen Lösung von 0,35 g Thiosemicarbazone in 15 ml Äthanol mit Rückfluß auf einem Wasserbade zum kochen gebracht,

---

[11] G. Lindenmann, *Z. wiss. Phot.*, **50**, 347 (1955).

[12] N. D. Cohen, Y. Hirshberg und G. M. J. Schmidt, *Bull. Res. Council of Israel* — 1957 6A-167 ; XVI Fb. International Congress of Pure and Applied Chemistry Paris, 2. Band, 1957, S. 84.

[13] F. Feichtmayr und S. Scheibe, *Chem. Abstr.*, 10980 f (1958).

[14] St. Kostanecki und G. Rossbach, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **20**, 1492 (1890).

wird eine kupferammoniakalische Lösung von 0,178 g Cu_2Cl_2 in 2,5 ml Ammoniak (d = 0,9) tropfenweise, unter Rühren, eingetragen. Nach 1/2 Stunde wird abfiltriert und mit Wasser und Äthanol gewaschen. Rötlich-braunes Pulver, leicht löslich in Chloroform.

$C_{16}H_{14}N_3SCu$ (343,57) *ber.* : N 12,22 ; Cu 18,50 %
gef. : N 12,11 ; Cu 18,80 %

Die Ultraviolettspektren wurden mit Hilfe eines CФ-4-Spektrophotometers aufgenommen. Wir verwendeten Quarzküvetten von 10 mm Schichtdicke.

Die Infrarotspektren wurden mit einem Unicam SP-100 Infrarotspektrophotometer registriert. Die Konzentration der Proben in den KBr-Preßlingen war 0,5 %. Bei Lösungen wurden Küvetten mit KBr-Fenstern verwendet. Die Konzentrationen sind in Tabelle 1 angegeben.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 481–487 (1965)

BENÜTZUNG DER GLASELEKTRODE ZUR BESTIMMUNG DER MITTLEREN SALZSÄUREAKTIVITÄTS-KOEFFIZIENTEN IN METHANOL-WASSERLÖSUNGEN

C. LUCA, E. IOSIF, GR. POPA und O. ENEA

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie, Chemische Fakultät,
Universität Bukarest, Spl. Independenței Nr. 89

Eingegangen am 29. Oktober 1964

In vorliegender Arbeit wird die Möglichkeit erforscht und überprüft, eine Glaselektrode bei der Messung der Aktivitätskoeffizienten und des pH von Salzsäurelösungen in Wasser und in Methanol-Wassergemischen zu benützen. Die dadurch erhaltenen pH-Werte stimmen sehr gut mit den in der Fachliteratur bestehenden Versuchsdaten überein. Die Salzsäurelösungen in Methanol-Wassergemischen, deren pH-Wert auf diese Weise ermittelt wurde, können pH-Standarde darstellen und zweckmäßig zur Eichung von pH-Metern in diesen Medien benützt werden.

Die Glaselektrode wird hauptsächlich für geläufige pH-Messungen im Laboratorium und im Betrieb verwendet.

Der hohe elektrische Widerstand und das Asymmetrie-Potential dieser Elektrode verhinderten soweit die Einführung derselben für genaue Messungen, dafür aber zur Wasserstoffelektrode zurückgreifend.

Zwei klar zu unterscheidende Potentiale müssen im Fall einer Glaselektrode in Betracht gezogen werden und zwar: a) ein mit der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung schwankendes Potential (die Elektrodenfunktion); b) das Asymmetrie-Potential, gegeben durch das verschiedenartige Verhalten beider Oberflächen der Glasmembrane als Folge der beiderseitig ungleichen Beschaffenheit des Elektrodenglases.

Analog dem Ausdruck für das Potential der Wasserstoffelektrode

$$e_{\mathrm{H}} = e^0_{\mathrm{H}} - K \lg a_{\mathrm{H}^+} \tag{1}$$

kann das Potential der Glaselektrode folgendermaßen geschrieben werden:

$$e_{\mathrm{s}} = e^0_{\mathrm{s}} + K' \lg a_{\mathrm{H}^+} + K' \lg a_{\mathrm{H_2O}} \tag{2}$$

worin e^0_{H} und e^0_{s} die Standard-Potentiale beider Elektroden, a_{H^+} die Aktivität der Wasserstoffionen, und $a_{\mathrm{H_2O}}$ die Wasseraktivität in der gemessenen Lösung bedeuten.

Im Fall der verdünnten wäßrigen Lösungen ist die Wasseraktivität praktisch gleich eins (Standard-Zustand) folglich ist der letzte Teil der Gl. (2) gleich Null.

K ist die Steigung oder die Elektrodenreaktion zum pH der Lösung und der betreffende Wert ist $2.3026\ RT/F = 0{,}05916$ (bei 25°) im Fall der Wasserstoffelektrode.

K' hat theoretisch denselben Wert wie K, doch in Wirklichkeit weicht K' entsprechend der Beschaffenheit des Elektrodenglases mehr oder weniger von K ab.

Das Asymmetrie-Potential der Elektrode ist im Wert des Standard-Potentials mitinbegriffen, aber da es binnen verhältnismäßig kurzen Zeitabständen und besonders in den Anfangsstadien der Elektrodenbenützung Schwankungen unterworfen ist, ergibt sich die Notwendigkeit, das Standard-Potential e^0_s selbst zu messen, bevor zur Durchführung der Messungen mit der Glaselektrode geschritten wird.

Dadurch bedingt ist auch die Notwendigkeit einer zeitweiligen Wiedereichung der mit Glaselektroden ausgerüsteten pH-Meter.

In hydrorganischen Medien ist die Wasseraktivität nicht mehr gleich der Einheit, folglich muß auch der zweite Teil der Gl. (2) in Betracht gezogen werden.

Im Fall verdünnter Lösungen und im selben Medium kann derselbe als konstant und im Standard-Potential mitinbegriffen betrachtet werden.

Das als Ziel vorliegender Arbeit gesetzte Problem war eine Möglichkeit zu finden, anstatt der Wasserstoffelektrode eine Glaselektrode zur Messung der mittleren Aktivitätskoeffizienten der Salzsäure und des pH-Wertes von Salzsäurelösungen in hydrorganischen Medien zu benützen. Ein ähnlicher Versuch wurde auch von R. Annino durchgeführt.[1]

Zweckdienlich werden dafür die emk der Elemente:

$$\text{Pt}; (\text{H}_2), \text{HCl } (m), \text{Lösungsmittel S}, \text{AgCl}; \text{Ag} \tag{3}$$

und

$$\text{Glaselektrode} \parallel \text{HCl } (m), \text{Lösungsmittel S}, \text{AgCl}; \text{Ag} \tag{4}$$

verglichen, welche folgendermaßen geschrieben werden können:

$$E = e^0_{\text{AgCl}:\text{Ag}} - e^0_{\text{H}} - K \lg a_{\text{Cl}^-} - K \lg a_{\text{H}^+} \tag{5}$$

$$-E' = e^0_{\text{AgCl}:\text{Ag}} - e^0_{\text{s}} - K \lg a_{\text{Cl}^-} - K' \lg a_{\text{H}^+} \tag{6}$$

Aus (5) und (6) wird abgeleitet, daß:

$$E = -E' + e^0_{\text{s}} + (K' - K) \lg a_{\text{H}^+} \tag{7}$$

Wird die klassische Guggenheimsche Annährung, welche zeigt, daß:

$$a_{\text{H}^+} = a_{\text{Cl}^-} = a_{\pm\text{HCl}} \tag{8}$$

---

[1] R. Annino, *J. Chem. Educ.*, **39**, 240 (1962).

in Betracht gezogen, so wird aus (7) und (6)

$$E = \frac{-2K}{K+K'} E' + \frac{2K}{K+K'} e_s^0 - \frac{K-K'}{K+K'} e^0_{\mathrm{AgCl;\,Ag}} \tag{9}$$

abgeleitet.

Gleichung (9) zeigt das Bestehen einer linearen Beziehung zwischen E und E'.

Die durchgeführten Versuchsarbeiten[2] zeigen eigentlich, daß eine lineare Beziehung der Form :

$$E = a E' + b \tag{10}$$

auch wirklich besteht, worin a und b zwei Konstanten, von denen $a \simeq -1$ ist, darstellen. Werden die Gleichungen (9) und (10) Glied für Glied identifiziert, so kann

$$a = \frac{-2K}{K+K'} \tag{11}$$

abgeleitet werden.

Würde $K = K'$ einer Glaselektrode mit einer idealen Funktion entsprechen, demnach die Reaktion dem pH gegenüber 2.3026 $RT/F = 0{,}05916$ (bei 25°) für die pH-Einheit, folglich $a = -1$, so würde die vorhergehende Ermittlung des Standard-Potentials e_s^0 genügen um die emk E' des Glaselektrode-Elements in die emk E des vergleichbaren Elements mit Wasserstoffelektrode umsetzen zu können.

Nun geschieht dies aber sehr selten in der Praxis. Für den allgemeinen Fall wo $K \neq K'$, kann Gl. (10) erfolgreich nach Pierre Morel[2] verwendet werden.

Es werden die entsprechenden emk E_1 und E_1' einer Salzsäurelösung der Konzentration m_1 im Lösungsmittel S gemessen.

Folglich kann man schreiben :

$$E_1 = a E_1' + b \tag{12}$$

und wird b zwischen (10) und (12) ausgeschieden, so berechnet man :

$$\frac{E - E_1}{E' - E_1'} = a \tag{13}$$

Aus (13) kann nun der Wert der Konstante a, welche die Steigung der Geraden $E - (E' - E_1')$ darstellt, abgeschätzt werden.

Ist der Wert von a bekannt, so erlaubt Gl. (13) die emk der Elemente der Form (4) in diejenige der vergleichbaren Elemente mit Wasserstoffelektrode (3) umzusetzen.

Die auf diese Weise berechnete emk E_3 der Elemente der Form (3) schafft die Möglichkeit, sowohl die mittleren Aktivitätskoeffizienten der Salzsäure im Lösungsmittel S, wie auch den pH-Wert der entsprechenden Salzsäurelösungen mit Hilfe der Gleichungen :

---

[2] J. P. MOREL, P. SEGUELA und J. C. PARAUD, *Compt. rend.*, **253**, 1326 (1961).

$$\lg \gamma_{\pm \mathrm{HCl}} = \frac{E_3 - e^0_{\mathrm{AgCl;\,Ag}}}{0{,}11831} - \lg m_{\mathrm{HCl}} \qquad (14)$$

und

$$\mathrm{pH} = -\lg m_{\mathrm{HCl}}\, \gamma_{\pm \mathrm{HCl}} \qquad (15)$$

zu berechnen.

Die in vorliegender Arbeit beschriebene und überprüfte Methode erlaubt also die Durchführung genauer Bestimmungen in wäßrigen und hydrorganischen Medien bei Ersetzung der Wasserstoffelektrode mit einer Glaselektrode.

Das Verfahren vermag sich als ganz besonders nützlich erweisen, bei Bestimmungen in organischen Medien in welchen, reduzierender Reaktionen an der Platinelektrode zufolge, eine Glaselektrode ungeeignet wird.

EXPERIMENTELLER TEIL

In vorliegender Arbeit wurden die mittleren Aktivitätskoeffizienten der Salzsäure (0,2... 0,001 molal) in wäßrigen Lösungen und in 10, 20, 30 und 40 %igen Methanol-Wassergemischen bestimmt und die pH-Werte der entsprechenden Lösungen berechnet.

Zur Abschätzung der $\gamma_{\pm \mathrm{HCl}}$ Koeffizienten wurde Gl. (14) verwendet, in welcher die emk-Werte E_3 mittels der Gl. (13), ausgehend von den emk der überführungslosen Elemente der Form :

Glaselektrode || HCl (m) in Methanol-Wasser, AgCl ; Ag (16)

errechnet wurden.

Der Wert der Konstante a in Gl. (13) für die verwendete Glaselektrode wurde aus der graphischen Darstellung E-$(E'$-$E'_1)$ abgeleitet, bei einer Reihe von Bestimmungen in einer Salzsäurelösung in 20 %igem Methanol-Wassergemisch.

Der gefundene Wert war $a = 1{,}025$. Für jede Reihe von durchgeführten Bestimmungen wurde emk E_1 bei einer beliebigen Salzsäurekonzentration ermittelt. Dieser Wert, der eigentlich eine Eichung der Glaselektrode darstellt, wurde mit Hilfe eines überführungslosen Elements der Form :

Pt ; (H_2), HCl (m) in Methanol-Wasser, AgCl ; Ag (17)

festgelegt.

Eine Elektrode aus Corning Glas 0,15 mit einem Innenwiderstand von 100 MΩ diente für die Messungen.

Die Silberchloridelektroden waren vom elektrolytisch-thermoelektrolytischen Typus und wurden in unserem Laboratorium auf die in vorgehender Arbeit [3] gezeigte Weise erhalten. Vor ihrer Benützung wurden dieselben überprüft durch Messung der emk eines überführungslosen Elements der Form :

Pt ; (H_2), HCl (0,1 m), AgCl ; Ag

dessen Wert 0,35228 V bei 25° sein muß. [4]

---

[3] GR. POPA, C. LUCA und O. ENEA, *Z. phys. Chem.* (1965) im Druck.

[4] D. T. FERELL, JR. I. BLACKBURN und W. C. VOSBURGH, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 3812 (1948).

Die verwendeten Elektroden weichten mit nicht mehr als ± 0,0001 V von diesem Wert ab. Die emk-Messung der Elemente der Form (3) erfolgte ± 0,01 mV genau mit Hilfe einer potentiometrischen Brücke.

Die Druckkorrektur der mit einer Wasserstoffelektrode gemessenen emk wurde durch Heranziehen der Formel

$$\Delta E = \frac{2{,}3026\,RT}{2F} \lg \frac{760}{P_{H_2}}$$

durchgeführt, in welcher der partielle Wasserstoffdruck P_{H_2} durch Formel

$$P_{H_2} = P - P_s + \frac{0{,}4\ h}{13{,}6}$$

gegeben ist, worin P den atmosphärischen Druck während der Messung und P_s die Dampfspannung des Lösungsmittels bedeuten. Das Glied $\frac{0{,}4\ h}{13{,}6}$ stellt die Größe des Tiefeneffekts dar, bedingt durch den hydrostatischen Druck in dem Punkt wo der Wasserstoff in die Lösung eindringt und ein bleibender Überdruck im Wasserstoff erzeugt wird.

Die Dampfspannungen der Methanol-Wasserlösungen wurden aus J. Butler und D. N. Thomson[5] entnommen.

Die emk-Messung der Elemente der Form (4) gelang ± 0,1 mV genau mit Hilfe eines elektronischen Potentiometers Typ M.V_{11}.S, anfänglich mit einem Weston-Element vorgeprüft. Sämtliche Messungen erfolgten unter Benützung eines Ultrathermostaten bei 25°±0,05°.

Es wurde die Abwesenheit von Bromspuren in der Salzsäure überprüft, da dieselben die gute Funktionierung der Silberchloridelektrode beeinträchtigt hätten. Der verwendete Methylalkohol wurde vorher durch Rückflußdestillation auf Magnesium und Jod, dann durch Doppeldestillation unter Stickstoff, nach H. Lund und J. Bjerrum,[6] gereinigt.

Die Dichte des Methylalkohols wurde pyknometrisch vor der Vorbereitung der Methanol-Wassergemische überprüft.

Das verwendete Wasser wurde doppeltdestilliert und mit Stickstoff durchgeperlt. Durch die gemessenen Lösungen wurden gleichfalls ununterbrochen Flaschenstickstoff- oder Argon durchgeperlt nach dem dieselben durch Kaliumhydroxyd- und Pyrogallollösungen, sowie über Silikagel, zwecks Reinigung geleitet wurden. Vor der Einführung in die Meßzelle wurde das inerte Gas seinerseits durch einen, mit derselben Lösung wie die Zelle beschickten Saturator geleitet.

VERSUCHSERGEBNISSE

Die erhaltenen Werte für $\gamma_{\pm HCl}$ und pH sind in den Tabellen 1, 2, 3, 4 und 5 enthalten.

Im Fall der wäßrigen Lösung und der 20%igen Methanol-Wassergemische sind auch die pH-Werte eingeführt worden, die auf Grund der in der Literatur angegebenen,[7] mit Hilfe der Wasserstoffelektrode bestimmten Aktivitätskoeffizienten der Salzsäure berechnet wurden.

---

[5] J. Butler, D. N. Thomson und W. H. Maclennan, *J. Chem. Soc.*, **1933**, 674.

[6] H. Lund und J. Bjerrum, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **64**, 210 (1931).

[7] R. S. Greeley, W. T. Smith, M. H. Lietzke und R. W. Stoughton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1445 (1960).

Die von uns, im Vergleich zu den von R. S. Greeley, M. H. Lietzke, W. T. Smith und R. W. Stoughton[7,8] angegebenen, erhaltenen Abweichungen der pH-Werte, entsprechen Tausendsteln von pH-Einheiten als Größenordnung. Wird die Tatsache in Betracht gezogen, daß die Bedeutung und Genauigkeit der durch die konventionelle Methode mit pH-Metern, geeicht mit Standardpufferlösungen, gemessenen pH-Werte ± 0,01 pH-Einheiten entsprechen, so ist der Schluß gerechtfertigt, daß die in vorliegender Arbeit untersuchten Salzsäurelösungen als pH-Standarde in Methanol-Wassermedien dienen können.

Tabelle 1

Mittlere Aktivitätskoeffizienten der Salzäure in wäßriger Lösung

m	E'	E	$\gamma_{\pm HCl}$	pH	$pH_{Lit.}$
0,01	0,0350	0,46446	0,900	2,045	2,043
0,02	0,0695	0,42996	0,880	1,745	1,746
0,03	0,0901	0,40935	0,876	1,580	—
0,05	0,1137	0,38576	0,832	1,380	1,381
0,1	0,1476	0,35186	0,805	1,094	1,098
0,2	0,1804	0,31906	0,762	0,917	0,916

Tabelle 2

Mittlere Aktivitätskoeffizienten der Salzsäure in 10%igem Methanol-Wassergemisch

m	E'	E	$\gamma_{\pm HCl}$	pH
0,002	−0,0310	0,53688	0,960	2,717
0,004	−0,0015	0,50357	0,920	2,434
0,005	0,0115	0,49226	0,915	2,340
0,01	0,0450	0,45792	0,892	2,050
0,02	0,0778	0,42431	0,862	1,764
0,03	0,0977	0,40391	0,852	1,592
0,05	0,1220	0,37905	0,829	1,383
0,1	0,1544	0,34579	0,791	1,102

Tabelle 3

Mittlere Aktivitätskoeffizienten der Salzsäure in 20%igem Methanol-Wassergemisch

m	E'	E	$\gamma_{\pm HCl}$	pH	$pH_{Lit.}$
0,001	−0,0595	0,56594	0,959	3,018	3,018
0,002	−0,0255	0,53110	0,946	2,723	2,724
0,004	0,0089	0,49583	0,937	2,426	2,426
0,005	0,0151	0,48593	0,909	2,342	2,340
0,01	0,0487	0,45150	0,888	2,052	2,055
0,02	0,0817	0,41768	0,856	1,764	1,765
0,03	0,1013	0,39727	0,850	1,594	—
0,05	0,1239	0,37442	0,797	1,399	1,395
0,1	0,1575	0,33998	0,778	1,110	1,118

---

[8] N. I. Ismailov, „Elektrokhimiya rastvorov", Isd. Kharkovskogo Univ., 1959.

Tabelle 4

Mittlere Aktivitätskoeffizienten der Salzsäure in 30%igem Methanol-Wassergemisch

m	*E′*	*E*	$\gamma_{\pm HCl}$	pH
0,001	−0,0542	0,55972	0,956	3,020
0,002	−0,0190	0,52336	0,948	2,722
0,004	0,0145	0,48909	0,931	2,429
0,005	0,0245	0,47962	0,902	2,346
0,01	0,0584	0,44487	0,860	2,065
0,02	0,0915	0,41241	0,841	1,774
0,03	0,1162	0,38862	0,825	1,606
0,05	0,1355	0,36884	0,785	1,406
0,1	0,1690	0,33450	0,766	1,116
0,2	0,2021	0,30058	0,741	0,829

Tabelle 5

Mittlere Aktivitätskoeffizienten der Salzsäure in 40%igem Methanol-Wassergemisch

m	*E′*	*E*	$\gamma_{\pm HCl}$	pH
0,001	−0,0485	0,55529	0,934	3,030
0,002	−0,0150	0,52095	0,910	2,740
0,004	0,0198	0,48529	0,892	2,447
0,005	0,0298	0,47504	0,889	2,352
0,01	0,0626	0,44142	0,855	2,068
0,02	0,0950	0,40821	0,800	1,796
0,03	0,1166	0,38783	0,783	1,629
0,05	0,1425	0,36425	0,768	1,416
0,1	0,1848	0,32079	0,730	1,140
0,2	0,2075	0,29757	0,704	0,851

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Revue Roumaine de Chimie, 10, 481–487 (1965)

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN RUMANIA

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

1965 NOV 15

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, Partea I, **Fitochimie**, vol. I (Traité de biochimie végétale, Ière partie, Phytochimie, Ier vol.), 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl. en couleurs, 41 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), 1964, 578 p., 35 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 1960, 339 p., 16 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂŞCUŢIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

C. D. NENIŢESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 1960, 96 p., 19,20 lei.

G. A. RĂDULESCU, **Proprietăţile ţiţeiurilor româneşti** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 1961, 357 p. + 9 pl., 19,20 lei.

J. REICHEL, **Tehnologia coloranţilor antrachinonici** (Technologie des colorants anthraquinoniques), 1961, 440 p. + 3 pl., 21,50 lei.

⁂ **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy, 24.–27. September 1961)**, 1963, 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

I. P. Informaţia — c. 1682

43 426

Lei 12.—

F 1103

Vogl

REFERÁLVA

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

R

TOME 10
N° 6
Juin 1965

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

Rev. Roumaine Chim. **10,** 489–580 (1965), Bucarest

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

COMITÉ DE RÉDACTION

***Rédacteur en chef*:**

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

Collège de rédaction :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine; EM. BRATU, M. IONESCU et CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine, et Pr G. OSTROGOVICH.

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an.

Le prix d'un abonnement est de 144 lei.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134–135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 10, N° 6 Juin 1965

Page

FLORICA BĂRBULESCU et LARISA ROLLER, Sur la passivité anodique de l'étain en solutions alcalines . . . . 491–498 ✓

RODICA VÎLCU and FLORICA STANCIU, Differential cryoscopy in ternary system 499–506

P. SPACU, ELENA ANTONESCU und SILVIA PLOŞTINARU, Über einige Samarium-, Gadolinium- und Erbium-Verbindungen mit verschiedenen organischen Säuren 507–513

I. V. NICOLESCU and OLGA ŞERBAN, Ethylation of benzene with alkylaluminium halides and alkyl halides catalysts . . . . 515–522 ✓

I. V. NICOLESCU, MARIA GRUIA, A. PAPIA and VIOLETA DUMITRESCU, Promoted chromia-alumina catalysts. I. Acidity, extent of surface oxidation, magnetic susceptibility and the mechanism of n-octane dehydrocyclization . . . . 523–536 ✓

MARIA VĂGĂONESCU, G. NIAC und MARIA IONESCU, Untersuchung des N-(2,4-Dinitrophenyl)-pyridiniumchlorids . . . . 537–543 ✓

A. CARPOV, I. POINESCU, I. SCONDAC, G. V. COTRUŢ, F. POPESCU et M. DIMA, Polyélectrolytes à base de polymères vinyle-aliphatiques. IV. Quelques caractéristiques physico-chimiques des échangeurs de cations polyène-sulfoniques à base de chlorure de polyvinyle 545–557

M. DIMA, I. SCONDAC, G. V. COTRUŢ, A. CARPOV et I. POINESCU, Polyélectrolytes à base de polymères vinyle-aliphatiques. V. La structure des échangeurs de cations polyène-sulfoniques à base de chlorure de polyvinyle 559–570

J. SZAKÓ und E. PETRI, Über die Stabilität der Silbercyanokomplexe . . . 571–580

Rev. Roumaine Chim. 10, 489–580 (1965), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 491 – 498 (1965)

SUR LA PASSIVITÉ ANODIQUE DE L'ÉTAIN EN SOLUTIONS ALCALINES

FLORICA BĂRBULESCU et LARISA ROLLER

Laboratoire de Chimie Physique, Université de Bucarest

Reçu le 9 novembre 1964

On a montré que le potentiel d'une électrode d'étain poli, soumis à une polarisation anodique dans un milieu alcalin, varie avec le temps. Cette variation est due à la croissance d'un film d'oxyde qui se forme sur l'électrode. On enregistre une variation exponentielle de la vitesse d'oxydation (courant ionique). Les déterminations ont été effectuées à deux températures différentes, 0° et 25°.

Il est bien connu que la passivité de l'étain dans des solutions alcalines est due à la formation d'un film d'oxyde sur la surface du métal. Les conditions qui déterminent la passivité de l'étain dans un milieu alcalin, de même que la composition du film formé, ont été établies par un nombre de chercheurs parmi lesquels nous citons El. Wakked et collab.,[1] A. M. Shames El Din et collab.[2]. M. Pourbaix, N. Zoubov et E. Deltombe[3] ont étudié, à l'aide des énergies libres et des potentiels du système, les réactions qui peuvent avoir lieu à l'électrode d'étain plongée dans différentes solutions acides ou basiques. Boggs et ses collaborateurs[4] ont étudié les lois qui commandent la croissance de l'oxyde d'étain pur à de hautes températures et pour différentes pressions de l'oxygène. Nous n'avons trouvé nulle part une étude mettant en évidence la loi de croissance d'un film d'oxyde d'étain en solutions.

Dans ce travail, nous nous proposons d'établir, par l'étude de la passivité anodique, la loi de la croissance du film d'oxyde d'étain sur l'électrode d'étain, à zéro degré et 25° dans différents milieux alcalins.

---

[1] S. E. E. Wakked, A. M. Shames El Din et Miss J. A. El Sayed, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 3103.

[2] A. M. Shames El Din et F. M. Ab El Wahad, *Electrochim. Acta*, **9**, 883 (1964).

[3] E. Deltombe, N. de Zoubov et M. Pourbaix, "Proceedings of the seventh meeting, CITCE", Lindau, 1955.

[4] V. E. Boggs, R. H. Kachik et G. E. Pellisar, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 6 (1961).

MODE DE TRAVAIL

Nous avons effectué les déterminations à l'aide d'un circuit galvanostatique ayant comme instrument de mesure un oscillographe cathodique, type RFT (fig. 1).

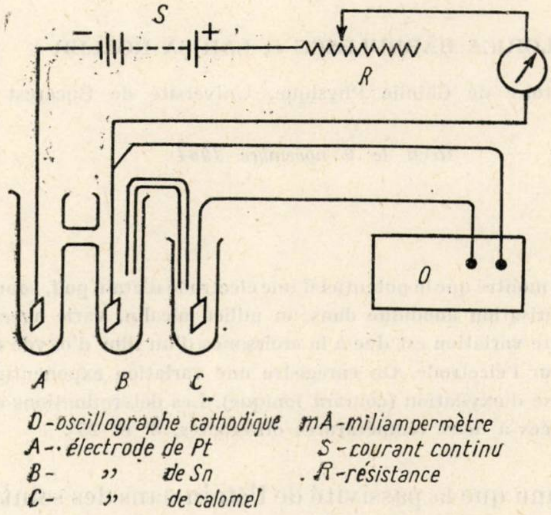


Fig. 1

Nous avons tracé les courbes potentiel-temps pour les courants constants de 400,600, 800 et 1000 μA. Des pentes de ces courbes, nous avons calculé les vitesses unitaires R_i correspondant au procès de la croissance du film. Afin d'apprécier la quantité d'électricité nécessaire pour réduire le film formé par la polarisation anodique, nous avons suivi aussi le processus de la polarisation cathodique. Comme électrode de référence, nous avons utilisé une électrode de calomel et comme électrode auxiliaire une électrode de platine. Les mesures ont été effectuées à 0° et 25°, l'électrode étant d'étain pur. Les solutions ont été préparées avec de l'eau bidistillée, en utilisant du carbonate ou du borate de sodium *p.a.*

DISCUSSIONS ET RÉSULTATS

A. Günterschultze et H. Betz [5] ont donné pour la croissance d'un film anodique dans le cas de l'oxydation d'un métal une formule qui établit une relation entre la densité du courant ionique réel $\mathcal{J}_+$ et le champ électrostatique F sur l'étendue du film :

$$\mathcal{J}_+ = A_+ \exp\ (B_+ F), \qquad (1)$$

---

[5] A. Günterschultze et H. Betz, *Z. Physik*, **91**, 70 (1934) ; **92**, 367 (1934).

où A_+ et B_+ sont des paramètres électrolytiques. Le fondement théorique de cette relation a été donné par N. N. Mott et N. Cabrera[6].

P. Rysselberghe[7] et ses collaborateurs ont calculé l'intensité du courant ionique à l'aide de la formule de A. Günterschultze et H. Betz :

$$\mathcal{J}_+ = \sigma\, A_+ \,(\exp.\ B_+ F). \tag{2}$$

Cette relation n'est que l'expression de la formule (1) qui contient en plus le facteur de rugosité σ de la surface de l'électrode.

En notant par X_0 l'épaisseur du film qui se trouve sur l'électrode avant le commencement du procès anodique et avec r le volume de l'oxyde formé par le passage d'un microcoulomb, l'épaisseur X du film correspondant à la polarisation anodique au moment t sera :

$$X = X_0 + r\int_0^t \frac{\mathcal{J}}{\sigma}\,\mathrm{d}t. \tag{3}$$

Si F est la chute de tension à travers le film, on a :

$$F = \frac{E}{X} = \frac{1}{B_+}\ln\frac{\mathcal{J}}{\sigma A_+}\,\cdot \tag{4}$$

De (3) et (4) on obtient :

$$E = \frac{r}{\sigma B_+}\left[\int_0^t \mathcal{J}\,\mathrm{d}t\right]\ln\frac{\mathcal{J}}{\sigma A_+} + \frac{X_0}{B_+}\ln\frac{\mathcal{J}}{\sigma A_+} \tag{5}$$

et comme $\mathcal{J}$ et σ sont constantes en rapport avec le temps :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_{\mathfrak{I}\sigma} = \frac{r\mathcal{J}}{B_+}\ln\frac{\mathcal{J}}{\sigma A_+}\,; \tag{6}$$

d'où

$$\frac{1}{\mathcal{J}}\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_{\mathfrak{I}\sigma} = \frac{r}{\sigma B_+}\ln\frac{1}{\sigma A_+} + \frac{r}{\sigma B_+}\ln\mathcal{J}. \tag{7}$$

$\frac{1}{\mathcal{J}}\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_{\mathfrak{I}\sigma}$ représente la vitesse unitaire du procès de la croissance du film d'oxyde pour une valeur constante i du courant anodique.

Mettons

$$R_i = \frac{1}{\mathcal{J}}\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_{\mathfrak{I}\sigma},$$

$$\frac{r}{\sigma B_+} = S \quad \text{et} \quad S\ln\frac{1}{\sigma A_+} = H\,; \tag{8}$$

---

[6] N. F. Mott et N. Cabrera, *Reports Progr. Phys.*, **12**, 163 (1949).

[7] P. Rysselberghe, G. Adams et M. Maraghini, *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 502 (1955).

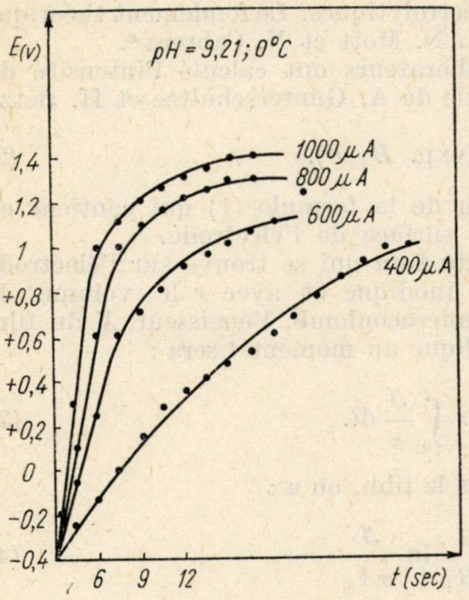


Fig. 2

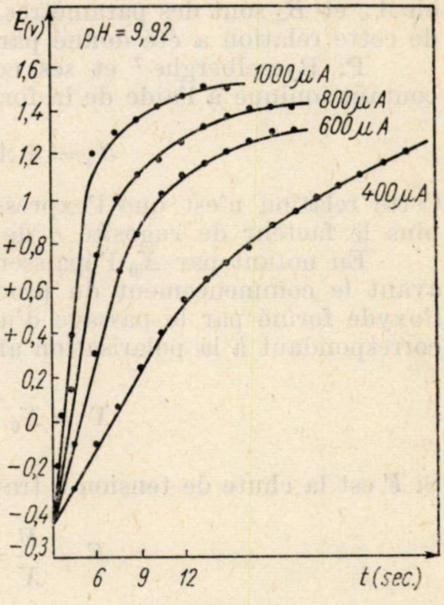


Fig. 3

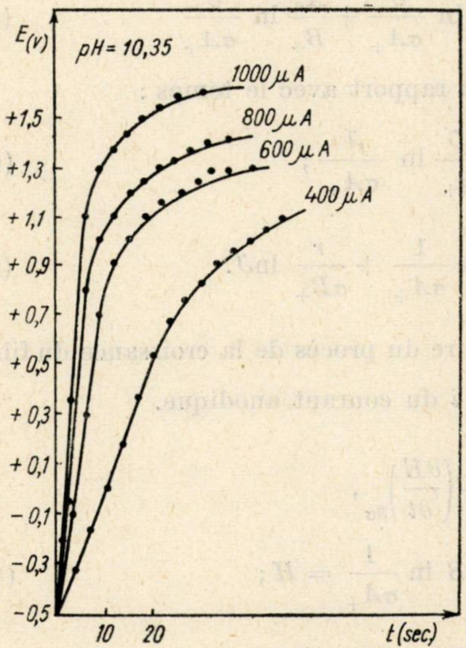


Fig. 4

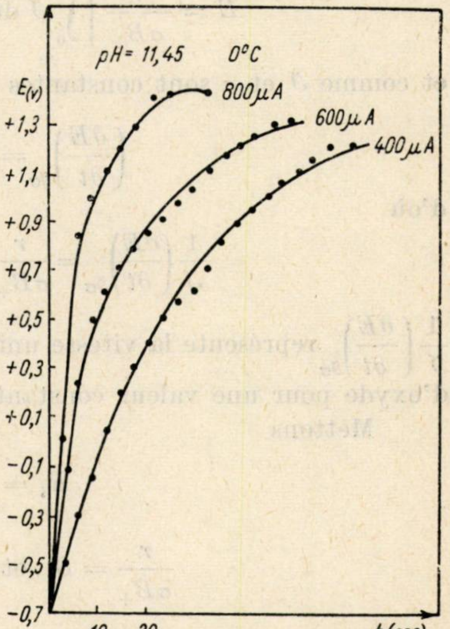


Fig. 5

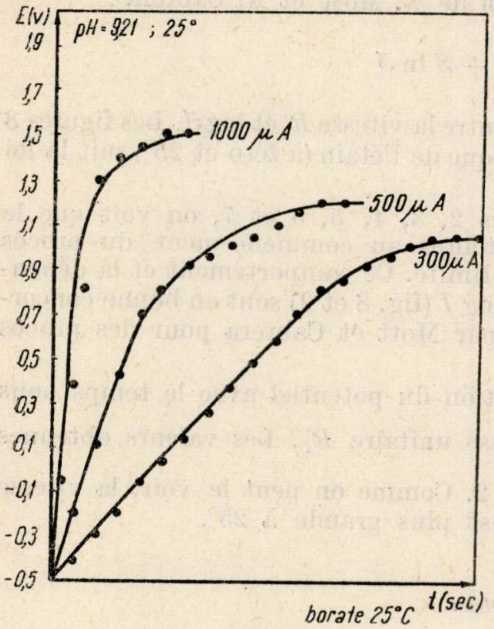


Fig. 6

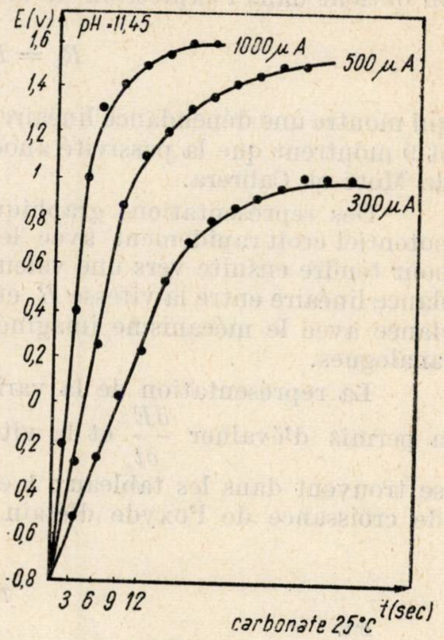


Fig. 7

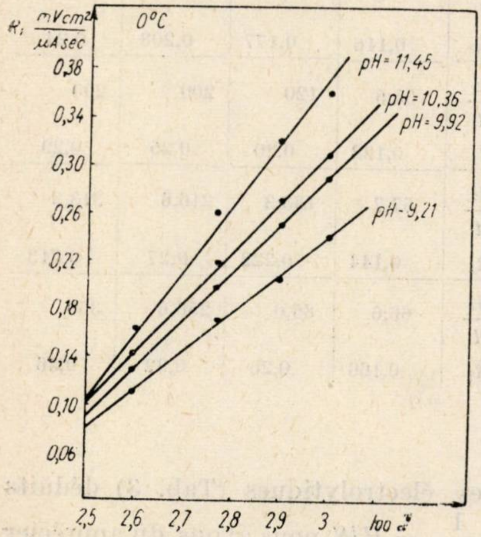


Fig. 8

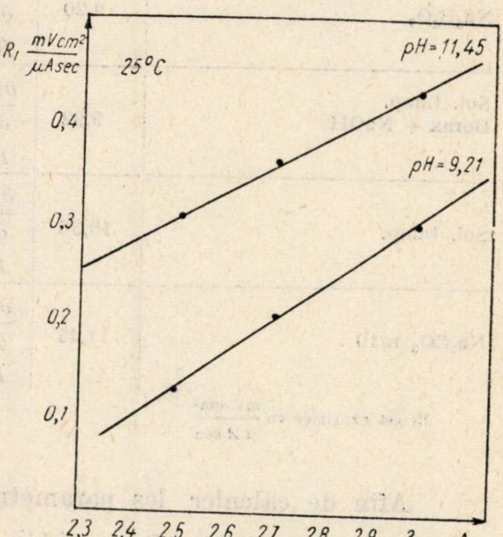


Fig. 9

on obtient dans l'expression de la loi de N. Mott et N. Cabrera :

$$R_i = H + S \ln \mathcal{J}$$

qui montre une dépendance linéaire entre la vitesse R_i et $\log \mathcal{J}$. Les figures 8 et 9 montrent que la passivité anodique de l'étain (à zéro et 25°) suit la loi de Mott et Cabrera.

Des représentations graphiques 2, 3, 4, 5, 6 et 7, on voit que le potentiel croît rapidement avec le temps au commencement du procès pour tendre ensuite vers une valeur limite. Ce comportement et la dépendance linéaire entre la vitesse R_i et $\log I$ (fig. 8 et 9) sont en bonne concordance avec le mécanisme imaginé par Mott et Cabrera pour des procès analogues.

La représentation de la variation du potentiel avec le temps nous a permis d'évaluer $\frac{\partial E}{\partial t}$ et la vitesse unitaire R_i. Les valeurs obtenues se trouvent dans les tableaux 1 et 2. Comme on peut le voir, la vitesse de croissance de l'oxyde d'étain est plus grande à 25°.

Tableau 1

0°C

Solution	pH		400 µA	600 µA	800 µA	1000 µA
$Na_2B_4O_7$	9,20	$\frac{\partial E}{\partial t}$	46,6	106,6	266,6	240
		R_i	0,116	0,177	0,208	0,24
Sol. tamp. Borax + NaOH	9,92	$\frac{\partial E}{\partial t}$	55,5	120	200	290
		R_i	0,138	0,20	0,25	0,29
Sol. tamp.	10,36	$\frac{\partial E}{\partial t}$	57,7	133,3	216,6	313,3
		R_i	0,144	0,222	0,27	0,313
Na_2CO_3 n/10	11,45	$\frac{\partial E}{\partial t}$	66,6	85,6	256,6	360
		R_i	0.166	0,26	0,32	0,36

R_i est exprimée en $\frac{\text{mV cm}^2}{\mu A \text{ sec}}$

Afin de calculer les paramètres électrolytiques (Tab. 3) déduits des relations (7) et (8), $\sigma B_+ = r/S \ln \frac{1}{\sigma A_+} = H/S$, nous avons dû apprécier

Tableau 2

25°C

Solution		300 µA	500 µA	1000 µA
Borate	$\frac{\partial E}{\partial t}$	36,6	100	293
	R_i	0,122	0,20	0,293
Carbonate	$\frac{\partial E}{\partial t}$	90	183,3	400
	R_i	0,30	0,36	0,4

Tableau 3

Temp.	Solution	pH	q coulomb	$r \frac{\text{cm}^3}{\mu\text{A sec}}$	$s \frac{\text{mv cm}^2}{\mu\text{A sce}}$	$H \frac{\text{mv cm}^2}{\mu\text{A sec}}$	$\sigma B_+ \left(\frac{\text{cm}}{\text{mV}}\right)$	$\sigma A_+ \left(\frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}\right)$
0°C	Borate	9,21	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$	$6{,}25 \cdot 10^{-10}$	0,32	0,08	$1{,}95 \cdot 10^{-9}$	$10^{-0,1}$
	Carbonate	11,45	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$	$9{,}5 \cdot 10^{-10}$	0,3	0,11	$3{,}16 \cdot 10^{-9}$	$10^{-0.1}$
25°C	Borate	9,21	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$	$6{,}25 \cdot 10^{-10}$	0,43	0,055	$1{,}45 \cdot 10^{-9}$	$10^{-0,04}$
	Carbonate	11,45	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$	$9{,}5 \cdot 10^{-10}$	0,25	0,25	$3{,}8 \cdot 10^{-9}$	$10^{-0.4}$

le volume de l'oxyde formé sur la surface de l'électrode comme suite de la polarisation cathodique, en nous basant sur les considérations suivantes :

1. Nous admettons, en tenant compte que les données expérimentales (Tab. 4) sont très proches des valeurs théoriques, qu'à l'anode a lieu la réaction suivante :

$$Sn + 2\,OH^- = SnO + H_2O + 2e^-$$

avec un potentiel

$$E = -\,0{,}932 - 0{,}059 \log\,[OH^-].$$

Tableau 4

Solution	Potentiels expérimentaux (V)	Potentiels du système Sn/SnO calculé (V)
Borate	1,5415	1,5430
Carbonate	1,6415	1,671

2. Nous avons calculé la quantité d'électricité nécessaire pour réduire le film formé par la polarisation anodique à l'aide des courbes (fig. 10) représentant la polarisation cathodique effectuée.

3. Pour la densité de l'oxyde formé sur la surface de l'électrode, nous avons pris la valeur 6,6 g/cm³.

Des résultats insérés dans le tableau 3, il semble que le volume du film d'oxyde ne soit pas influencé par la température, mais on observe une certaine différence entre les paramètres électrolytiques correspondant à 0° et 25°, qui est plus évidente pour le borate que pour le carbonate de sodium.

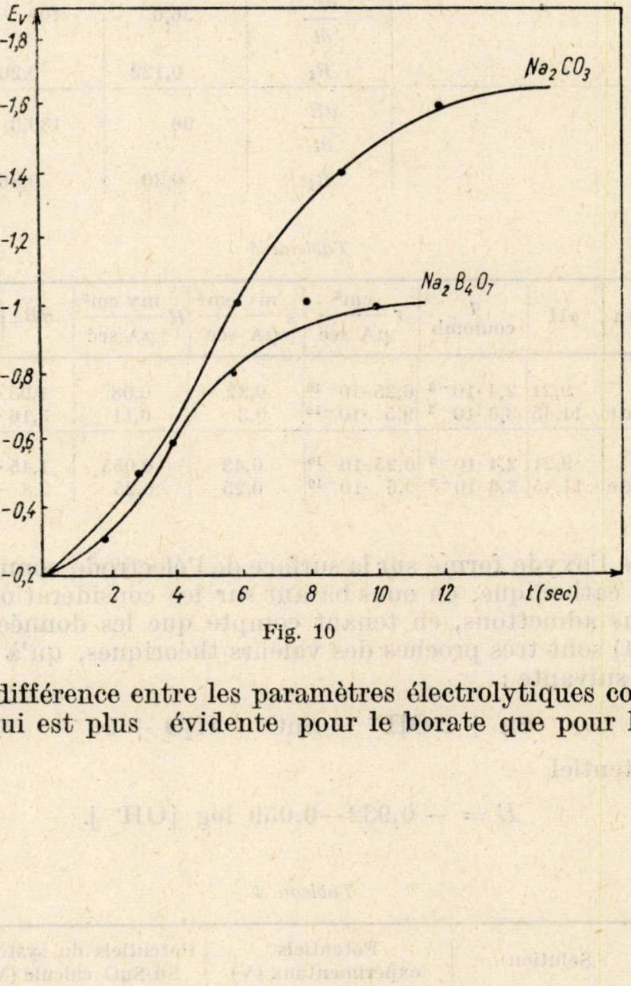


Fig. 10

Revue Roumaine de Chimie, 10, 499–506 (1965)

DIFFERENTIAL CRYOSCOPY IN TERNARY SYSTEM

RODICA VÎLCU and FLORICA STANCIU

Laboratory of Physical Chemistry, University of Bucharest

Received October 20, 1964

This work presents the results obtained for the activity coefficients of the sodium chloride and the potassium chloride in aqueous solutions as well as the coefficients of the mixed activity electrolytes in connection with the ternary system, determined by a differential cryoscopy method. The application of the additivity rule with respect to the activity coefficients of the electrolytes in binary systems NaCl-water, KCl-water and in ternary system NaCl-KCl-water, allowed to calculate a deviation function, the value of which, increasing with the concentration, shows the existence of ionic interactions in the solutions of mixed electrolytes.

The numerous works which study the binary solutions represent a rich source of data for the calculation of the thermodynamic activities of the components of various systems.

The differential cryoscopy, considered a very accurate method, was extended to the investigation of the multicomponent systems, [1, 2, 3] representing a way to make evident the behaviour of mixed electrolytes in aqueous solutions at temperatures close to the freezing point of the pure solvent.

From the experimental data obtained by the study of the multicomponent systems — by various methods — some regularities were observed regarding the behaviour of the mixed electrolytes.

The Harned law [4] and the Brönsted-Guggenheim [5] equations allow to express the activity coefficient of a solute from a ternary mixture with total constant molality, depending on the other solute, but in dilute solutions. Attempts at systematizing the behaviour of the electrolytes

---

[1] V. K. Sementschenko and F. A. Sawada, *Zhur. obshchei Khim.*, **1**, 114 (1931), *Chem. Abstr.* 4524 (1932).

[2] Regnval Wescoe, *Phys. Z.*, **30**, 412 (1929).

[3] I. G. Murgulescu and O. Landauer, *Anal. Univ. Buc., Seria Şt. Naturii*, **18**, 23 (1958).

[4] H. S. Harned, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1299 (1959).

[5] F. A. Guggenheim and J. C. Turgeon, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 747 (1955).

in mixture were made, likewise, by Wagner, Schuhmann and McKay,[6] who used the mixed differential method applied to Gibbs-Duhem equations. We could thus correlate thermodynamic magnitudes specific to the components of ternary systems. The established equations are based on numerous experimental data, elaborated especially by measurements of electromotive forces and solubility measurements.

Besides these methods, which have evident merits in the unitary treatment of mixtures of strong electrolytes and in giving the interionic attractions, we tried – in a smaller measure – to study by collegative method the interionic actions of electrolytes in mixture. The specific character of these methods imposes the treatment of the electrolyte mixture as a definite substance from the thermodynamic point of view. The experimental results, comprised in the values of the total activity coefficients of mixed electrolytes (γ_{12}) become conclusive only in correlation with the activity coefficients of the isolated electrolytes, in binary systems (γ_1 and γ_2). In these conditions the ionic interactions which appear in solutions of mixed electrolytes, are comprised in a deviation function,[3] α_1, in the form :

$$\log \alpha_1 = m_1 \log \gamma_1 + m_2 \log \gamma_2 - m \log \gamma_{12} \,. \tag{1}$$

The molalities of the electrolytes in binary solutions are m_1 and m_2 ; their sum defines the molality of m, the ternary solution. Analogously to the deviation α_1, we can define the rate of the interaction changes between the solvent and the solute electrolytes at the transfer from their binary solutions to their mixed solution (α_0), under the form :

$$\log \alpha_0 = m_1 \log \gamma_{01} + m_2 \log \gamma_{02} - m \log \gamma_{012} \tag{2}$$

or expressed in function of the activity

$$\log \alpha_0 = m_1 \log a_{01} + m_2 \log a_{02} - m \log a_{012}. \tag{2'}$$

γ_{01}, γ_{02} and γ_{012} are the activity coefficients of the solvent from binary and ternary systems. The activity coefficients of the solutes of the binary systems γ_1, γ_2 and the activity coefficients γ_{12} of the mixed electrolytes of ternary systems, are calculated according to the equation deduced by Lewis[7]

$$\log \gamma_i = \int_0^m - j_i \, d \log m - \frac{j_i}{2.303} + \frac{0.00025}{\nu} \int_0^m \frac{\vartheta_i}{m} \, d\vartheta_i \tag{3}$$

The index i shows the nature of the solute. Equation (3) is illustrated by the results of cryoscopic measurements, which allow to determine directly the decrease of the freezing point of the solution with respect to the solvent, ϑ. The deviation factor of the solutions from the ideal behaviour is expressed in the form :

---

[6] C. Wagner, R. Schuhmann and H. A. C. McKay, "Thermodynamics", G. N. Lewis, M. Randall, revised by K. S. Spitzer and L. Brever, McGraw-Hill Book Comp. Inc., 1961, pp. 552.

[7] G. N. Lewis and M. Randall, "Thermodynamics" and the Free Energy of Chemical Substances. McGraw-Hill Book Comp. Inc., 1923, pp. 283, 347.

$$j = 1 - \frac{\vartheta}{\nu \lambda m},$$

λ being the cryoscopic constant of the solvent. The colligative nature of this method allows the specification of equation (3) for both binary and ternary systems, by substituting to the values ϑ, the values j and m for each case apart. The activity of the solvent of the binary and ternary solutions a_{01}, a_{02} and a_{012} is calculated by means of equation (4).[8] After substituting constant quantities for the solvent water, the freezing point of the pure solvent θ, ΔH_θ, the molar heat of solidification and ΔCp, the difference between the molar heat capacity of the solid and liquid state of the pure solvent, equation (4) changes into the simplified form (4′) :

$$\log a_{0i} = \frac{1}{2.303\, R\theta^2}\left[\Delta H_\theta\, \vartheta_i + \left(\frac{\Delta H_\theta}{\theta} - \frac{\Delta C_p}{2}\right)\vartheta_i^2\right] \tag{4}$$

$$\log a_{0i} = -\,0.004211\ \vartheta_i - 0.0000022\ \vartheta_i^2 . \tag{4′}$$

This equation is easily evaluated by the substitution of the measured cryoscopic elements.

From our experimental data we could calculate, with the above correlations, the ionic interactions in solutions exceeding certain concentrations.

In order to evidence by cryoscopic means ionic interactions in ternary systems, we worked with the solutions of electrolytes studied by different methods, in binary systems : potassium chloride and sodium chloride.

Research workers as Mac Innes, Parker, Harned and Cook, [9] have calculated the activity coefficients of KCl from measurements of e.m.f. ; Spencer,[10] Scatchard and Prentiss [11] have determined the activity coefficients of KCl from cryoscopic data ; Saxton and Smith [12] have calculated the same magnitude from ebulliometrical data, and Lovelace, Frazer and Sease [13] have studied the calculation of the activity coefficients of KCl from measurements of vapour pressure. The solutions of sodium chloride were also thoroughly studied. Their activity coefficients were determined by various proceedings. [9, 11, 14, 15] In mixed solutions of NaCl and KCl, cryoscopic determinations were obtained only for concentrations not exceeding 1.5 molal[3], for which the values of the deviation factors α_0 and α_1 are negligible.

---

[8] D. A. Mac Innes and K. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **37**, 1445 (1915).

[9] H. S. Harned and M. A. Cook, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 1290 (1957).

[10] H. M. Spencer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 4490 (1932).

[11] G. Scatchard and S. S. Prentiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 4355 (1933) ; **54**, 2676, 2690, 2696 (1932).

[12] B. Saxton and R. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 2626 (1932).

[13] B. F. Lovelace, J. C. W. Frazer and V. B. Sease, *J. Amer. Chem. Soc.*, **43**, 102 (1921).

[14] R. P. Smith and H. Hirtle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 1123 (1939).

[15] A. L. Robinson and Sinclair, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 1830 (1934).

In our determinations we exceeded these concentrations and we found increasing values of deviations α_1 at increasing concentrations, thus the limits of applicability of the cryoscopic methods for studying the ionic interactions were established.

EXPERIMENTAL DEVICE

The cryoscopic effect was directly determined in a cryostate provided with two freezing elements : the cell of the pure solvent and the cell with the solution to be studied. The cells were selected to insure an adequate ratio between the volume of the liquid and the cooled surface, and optimum freezing states. The cryoscopic cells were thermally isolated from the cooling medium by double evacuated walls and by enclosure of thermally insulating material, which interposed a layer of air between the cooling mixture and the freezing recipients.

The temperatures of both liquids were measured with two identical thermometers (T_1 and T_2 with platinum resistance 100 ± 0.1 ohms at 0°C and a thermal coefficient of the resistance of 0.38 ohms/deg.). The thermometers were previously calibrated with respect to known thermal effects.[11] The lowering of the freezing point of the solution with respect to the solvent was measured with an accuracy of $\pm 2.10^{-4\circ}$. Due to the small sizes of the thermoresistive transducers, small volumes were granted to the freezing cells, assuring homogeneous temperature in the whole content of the liquids. The thermometers T_1 and T_2 represent the arms of a resistance measuring bridge. The ballasts R_1 and R_2 winded with manganin wire, have each one 100±0.1 ohms at working temperature and are protected against air draughts by a double coat of glass and wood. The bridge is supplied by a tension divisor (D) with a constant current of 4 mA, designated by the milliampermeter (mA) inserted in the circuit. The instrument of zero from the setting shows the equilibrium of the bridge, obtained by compensating the differences of temperature between T_1 and T_2 with the potentiometer P. We used a Dieselhorst (NORMA, Mod. 54 D) potentiometer and we could appreciate by compensation till 10^{-8} mV, in the indicated value. The NORMA galvanometer (G) has a sensitivity of 10^{-9} A/scale div., an inner resistance of 10 ohms and an outer resistance of 70 ohms.

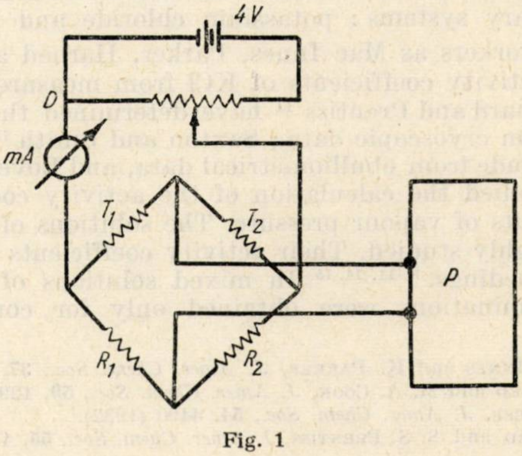


Fig. 1

EXPERIMENTAL RESULTS

We worked with aqueous solutions of sodium chloride, potassium chloride and their equimolal mixture in water. For the preparation of the solution the following reagents were used : sodium chloride *p.a.* Sörensen — potassium chloride *p.a.* Riedel de Haën. The determinations were made successively with binary solutions of NaCl, KCl, and their equimolal mixture in aqueous solutions.

The experimental results are recorded in tables 1, 2 and 3.

Table 1

($NaCl-H_2O$)

	m	ϑ	-10^{-3} $\log a_{01}$	$\frac{\vartheta}{m}$	j_θ	$\frac{j_\theta}{m}$	$-\int_{m_0}^{m} j d \ln m$	$\int_{m_0}^{m} \frac{\vartheta}{m} d\vartheta$	$\gamma_{0°}$	$\gamma_{25°}$
1	0.2232	0.7629	3.2133	3.4180	0.0805	0.3606	0.0590	1.4700	0.7358	
2	0.6486	2,1917	9.2395	3.3791	0.0910	0.1403	0.1515	6.3221	0.6654	0.6800* 0.6730·
3	0.9013	3.0500	12.8635	3.3746	0.0895	0.0993	0.1811	9.1850	0.6454	
4	1.2774	4.3462	18.3435	3.4023	0.0844	0.0660	0.2118	13.5000	0.6313	0.6520 * 0.6540· 0,6525···
5	1.6000	5.4819	23.1460	3.4261	0.0780	0.0487	0.2298	17.3660	0.6248	
6	1.8000	6.2373	26.3506	3.4651	0.0675	0.0375	0.2383	19.9800	0.6265	
7	2.0000	7.0083	29.6200	3.5041	0.0570	0.0285	0.2447	22.6294	0.6331	0.6710·· 0.6680··· 0.6700*

· R. A. Robinson ··· B. Conway $\gamma_0 = 0.7809$

·· H. S. Harned * Our own data $j_0 = 0.0798$

Table 2

($KCl-H_2O$)

	m	ϑ	-10^{-3} $\log a_{01}$	$\frac{\vartheta}{m}$	j_θ	$\frac{j_\theta}{m}$	$-\int_{m_0}^{m} j d \ln m$	$\int_{m_0}^{m} \frac{\vartheta}{m} d\vartheta$	$\gamma_{0°}$	$\gamma_{25°}$
1	0.1356	0.4640	1.9545	3.4218	0.0792	0.5840	0.0229	0.4118	0.7584	
2	0.6841	2.2515	9.4921	3.2910	0.1168	0.1705	0.1885	6.1040	0.6218	0.6300·· 0.6360··· 0.6361 *
3	1.1624	3.7819	15.9564	3.2535	0.1245	0.1071	0.2516	11.0926	0.5809	
4	1.2455	4.0479	17.0817	3.2500	0.1254	0.1007	0.2602	11.9571	0.5733	0.6000··· 0.5950·· 0.5976 *
5	1.6000	5.1096	21.5734	3.1935	0.1271	0.0794	0.2899	15.6283	0.5560	
6	1.800	5.8600	24.7515	3.2550	0.1240	0.0688	0.3047	18.0477	0.5501	0.5759·· 0.5752 *
7	2.000	6.5800	27.8032	3.2900	0.1147	0.0573	0.3173	20.4039	0.5486	

· R. A. Robinson ··· B. Conway $\gamma_0 = 0.770$

·· H. S. Harned * Our own data $j_0 = 0.0087$

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 499 – 506 (1965)

Table

(NaCl – KCl

	m	ϑ	$10^{-3} \log a_{012}$	$\frac{\vartheta}{m}$	$j\theta$	$\frac{j\theta}{m}$	$\int_{m_0}^{m} - \frac{j}{m} dm$	$\int_{m_0}^{m} \frac{\vartheta}{m} d\vartheta$
1	0.5736	1.9121	8.058	3.333	0.1031	0.1797	0.3211	0.00074
2	0.9034	3.0026	12.653	3.323	0.1056	0.1169	0.3684	0.00119
3	1.1990	3.9879	16.825	3.325	0.1053	0.8792	0.3983	0.00155
4	1.5000	5.0898	21.457	3.393	0.1030	0.0686	0.4214	0.00134
5	1.6000	5.2752	22.270	3.297	0.1128	0.0705	0.4283	0.00211
6	1.8000	5.9214	25.012	3.289	0.1147	0.0637	0.4417	0.00237
7	2.000	6.6050	27.910	0.330	0.1113	0.0556	0.4536	0.00265

The first two columns contain experimental elements, the intermediary columns – the magnitudes necessary to illustrate equation (3), and the last columns contain the activity coefficient of the solute substances. Table 3 has supplementary columns which contain the logarithms of deviations α_0 and α_1 calculated according to equations (1) and (2). In the last columns of tables 1 and 2 we find the values of the standard activity coefficients $\gamma_{298.1}$ extracted from the best speciality works, as well as the values $\gamma_{298.1}$ calculated from the values found in the equation

$$\log \gamma_{298.1} = \log \gamma - \frac{y}{\nu} \bar{L}_{2(298.1)} + \frac{z}{\nu} \bar{J}_{2(298.1)} \qquad (5)$$

in which

$$y = \frac{298.1 - T}{2.303\, R . 298.1\, T} \text{ and } z = 298.1\ y - \frac{1}{R} \log \frac{298.1}{T} \cdot$$

The thermochemical magnitudes of equation (5) are represented by: $\bar{L}_2$ the molal partial relative heat content of the solved component and $\bar{J}_2$, the relative partial molal heat capacities of the solute. These magnitudes were taken according to the values given by Gulbransen and Robinson [16] for NaCl solutions and according to Conway[17] for KCl solutions. The values of the activity coefficients, calculated for standard states from our results, and the tables values after various authors are in very good agreement. In order to illustrate the deviations α_0 and α_1, we took into account the activity coefficients in the three systems for the same ionic strength. The values γ_1, γ_2 and γ_{12} were extracted for the same molal content of the solutions from a graphic display included in the γ-m coordinates (Fig. 2).

---

[16] F. A. Gulbransen and A. L. Robinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 2637 (1934).

[17] B. F. Conway, "Electrochemical Data", Elsevier Publishing Company, 1952.

3

$-H_2O)$

γ_{12}	$\log \gamma_{12}$	$\frac{\log \gamma_1 + \log \gamma_2}{2}$	$\log \alpha_1$	$-\frac{\log a_{01} + \log a_{02}}{2}$	$\log \alpha_0$
0.6554	-0.18350	-0.18532	$-1.043 \cdot 10^{-3}$	8.0610	$0.002 \cdot 10^{-3}$
0.6242	-0.20478	-0.20463	$1.350 \cdot 10^{-3}$	2.6565	$0.0031 \cdot 10^{-3}$
0.6065	-0.21717	-0.21715	$0.245 \cdot 10^{-3}$	16.8351	$0.011 \cdot 10^{-3}$
0.5938	-0.22636	0.22703	$-1.005 \cdot 10^{-3}$	20.9810	$-0.714 \cdot 10^{-3}$
0.5855	-0.23248	-0.22959	$4.624 \cdot 10^{-3}$	22.3597	$0.143 \cdot 10^{-3}$
0.5765	-0.23921	-0.23132	$1.420 \cdot 10^{-2}$	25.5510	$0.970 \cdot 10^{-3}$
0.5733	-0.24162	-0.22964	$2.396 \cdot 10^{-2}$	28.7116	$1.603 \cdot 10^{-3}$

$\gamma_0 = 0.7754$

$j_0 = 0.0835$

This figure shows intuitively the thermodynamic behaviour of the three systems. The position of the intermediary curve, corresponding to the ternary mixture, represents average values of the activity coeffi-

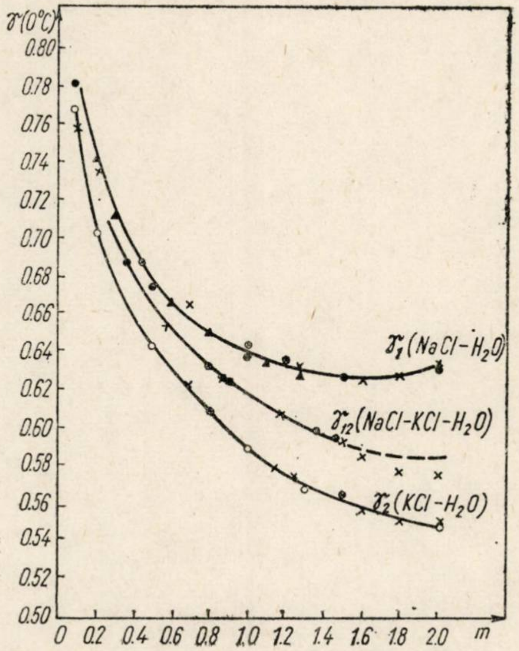


Fig. 2

cients γ_{12} of the electrolytes in mixture with respect to the electrolytes in binary systems, respecting the additivity rule expressed in relation with the activity coefficient. In these conditions $\alpha_1 \approx 0$. At concentrations exceeding a molal content equal to 1.5, the figurative curve of the dependence γ_{12}-m deviates from the mediate position. Non-respecting of the additivity rule of the activity coefficients in ternary system is concretised by increasing values with the concentration of the deviation functions. The α_1 values differing from zero, reflect the possibility of measuring ionic interactions in solutions by the method applied to concentrations which exceed a molal content of 1.5. Due to the differences between the ionic rays of the K^+ and Na^+ ions to the partial substitution of K^+ with Na^+, the interionic actions are obviously altered, above the level of concentration experimentally settled. The results allow us to draw the conclusion that the determinations of the thermodynamic activities in solutions of electrolyte mixtures bring a useful contribution to the knowledge of the ionic interactions.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 507–513 (1965)

ÜBER EINIGE SAMARIUM-, GADOLINIUM- UND ERBIUM-VERBINDUNGEN MIT VERSCHIEDENEN ORGANISCHEN SÄUREN

P. SPACU, ELENA ANTONESCU und SILVIA PLOŞTINARU

Abteilung Lanthaniden des Forschungszentrums für anorganische Chemie
der Akademie der RVR, Bukarest

Eingegangen am 10. November 1964

Man synthetisierte neun neue Samarium-, Gadolinium- und Erbium-Verbindungen mit verschiedenen organischen Säuren: mit einbasischen Säuren, mit Derivaten der Benzoesäure (Chlor- und Brommandelsäure) und mit zweibasischen Säuren (Schleimsäure). Die Verbindungen wurden chemisch geprüft und auf Grund ihrer Eigenschaften wurden Bestimmungs- und Trennungsverfahren aufgestellt.

In Verfolg des Studiums der Verbindungen der Elemente der Seltenen Erden mit verschiedenen organischen Säuren um ein Trennungsverfahren aufzustellen, wurden die Elemente: Samarium, Gadolinium und Erbium untersucht. Mit einer Reihe organischer Säuren wie die *p*-Aminobenzoesäure, die *p*-Aminosalicylsäure, die Chlor- und Brommandelsäure, Adipinsäure, Schleimsäure und Zuckersäure, entstehen bei $pH = 6$ schwer wasserlösliche Verbindungen. Davon wurden diejenigen Verbindungen erforscht, die sich in der Bestimmung und der Trennung der Seltenen Erden voneinander bewährten und zwar: die Samarium-, die Gadolinium- und die Erbiumsalze der Chlor- und Brommandelsäure und der Schleimsäure.

A. VERBINDUNGEN MIT EINBASISCHEN SÄUREN

Samarium-, Gadolinium- und Erbiumsalze der Chlormandelsäure

Ein lösliches Samarium-, Gadolinium- bzw. Erbiumsalz versetzt man mit Chlormandelsäure (in NH_4OH gelöst bis zu $pH = 5$), wobei die Chlormandelate der betreffenden Elemente entstehen. Die Verbindungen sind weiß, pulverförmig, unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Analytisch ergibt sich die Formel:

$$Me[C_6H_4ClCH(OH)COO]_3\,2\tfrac{1}{2}\,H_2O \text{ wobei } Me = Sm, Gd, Er.$$

CHEMISCHE ANALYSE

Samariumsalz der Chlormandelsäure

ber. : Sm 20,02 ; C 38,32 ; H 2,99%
gef. : Sm 20,07 ; C 38,68 ; H 3,71%

Gadoliniumsalz der Chlormandelsäure

ber. : Gd 20,73 ; C 37,95 ; H 2,89%
gef. : Gd 20,75 ; C 37,66 ; H 3,80%

Erbiumsalz der Chlormandelsäure

ber. : Er 21,80 ; C 37,92 ; H 2,86%
gef. : Er 21,98 ; C 38,13 ; H 3,52%

Samarium-, Gadolinium- und Erbiumsalze der Brommandelsäure

Die Samarium-, Gadolinium- bzw. Erbiumsalze der Brommandelsäure werden auf ähnliche Weise wie die betreffenden Chlormandelate erzielt. Analytisch ergibt sich die Formel:

$$Me[C_6H_4BrCH(OH)COO]_3\,2H_2O \text{ wobei } Me = Sm, Gd, Er$$

Samariumsalz der Brommandelsäure

ber. : Sm 17,76 ; C 32,80 ; H 2,51%
gef. : Sm 17,82 ; C 32,54 ; H 3,48%

Gadoliniumsalz der Brommandelsäure

ber. : Gd 18,24 ; C 32,60 ; H 2,03%
gef. : Gd 18,31 ; C 32,44 ; H 3,41%

Erbiumsalz der Brommandelsäure

ber. : Er 18,76 ; C 31,86 ; H 2,40%
gef. : Er 18,86 ; C 31,63 ; H 3,13%

B. VERBINDUNGEN MIT ZWEIBASISCHEN SALZEN

Samarium-, Gadolinium- und Erbiumsalze der Schleimsäure

Die wäßrige Sm-, Gd- bzw. Er-Ione enthaltende Lösung wird unter ständigem Schütteln in der Kälte mit einer 2 proz. Schleimsäure-Lösung in Wasser versetzt. Man erhält das Fällungsreagens, indem man Schleimsäure in Ammoniumhydroxyd löst, bis zum pH-Wert = 5, der zur völligen Samarium-, Gadolinium- und Erbiumfällung nötig ist.

Werden die betreffenden Lösungen mit diesem Reagens versetzt, so entsteht sofort reichlicher, für Samarium und Gadolinium weißer und für Erbium rosaweißlicher Niederschlag.

Die Samarium-, Gadolinium- und Erbiumverbindungen mit Schleimsäure zeichnen sich durch quantitative Fällung und Unlöslichkeit in Wasser aus (aus der gesättigten Lösung, die nach 12stündigem Schütteln erzielt wird, fällt mit Ammoniumoxalat kein Niederschlag aus). Analytisch ergibt sich die Formel :

$$Me_2(C_6H_8O_8)_3 . 10\ H_2O \text{ wobei } Me = Sm, Gd, Er.$$

CHEMISCHE ANALYSE

Samariumsalz der Schleimsäure

ber. : Sm 27,22 ; C 19,55 ; H 2,45%
gef. : Sm 27,13 ; C 19,16 ; H 3,60%

Gadoliniumsalz der Schleimsäure

ber. : Gd 28,12 ; C 19,30 ; H 2,15%
gef. : Gd 28,32 ; C 19,00 ; H 3,75%

Erbiumsalz der Schleimsäure

ber. : Er 29,26 ; C 18,95 ; H 2,18%
gef. : Er 29,26 ; C 19,05 ; H 3,19%

Samarium-, Gadolinium- und Erbiumsalze der Zuckersäure

Es wurde die Zwischenwirkung der Seltenen Erden und der Zuckersäure verfolgt und festgestellt, daß bei kleinen pH-Werten kein Niederschlag ausfällt. Wird der pH-Wert bis auf 5,5—6 erhöht, so entsteht ein weißer Niederschlag für Samarium und Gadolinium und ein rosa Niederschlag für Erbium. Wird der pH-Wert weiter, bis zu alkalisch erhöht, so lösen sich die Niederschläge. Die physikalisch-chemische Untersuchung über die Anwesenheit in der Lösung von Verbindungen dieser Elemente mit Zuckersäure läuft zur Zeit in unserem Laboratorium.

DIE GRAVIMETRISCHE BESTIMMUNG DES SAMARIUMS, GADOLINIUMS UND ERBIUMS

Die neuen Verbindungen zeichnen sich durch praktisch völlige Wasserunlöslichkeit aus. Diese Eigenheit, sowie die Möglichkeit quantitativer Fällung ermöglichten es, eine Bestimmungsmethode dieser Elemente aufzustellen, wobei Chlormandelsäure und Schleimsäure als Fällungsreagenzien zur Anwendung kamen.

Arbeitsverfahren

Die Ione der Seltenen Erden enthaltenden Lösungen werden in der Kälte mit konz. Chlormandelsäure bzw. Schleimsäure (bei pH = 5,5—6) versetzt. Der Niederschlag wird filtriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen, geglüht und als Oxyd gewägt.

Die Ergebnisse sind in Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Gravimetrische Bestimmung des Samariums, Gadoliniums und Erbiums mit Schleimsäure

Probe Nr.	Er_2O_3 analysiert g	Er_2O_3 gewägt g	Differenz g
1	0,02375	0,02375	—
2	0,01187	0,01185	0,00002
3	0,01187	0,01180	0,00007

Probe Nr.	Gd_2O_3 analysiert g	Gd_2O_3 gewägt g	Differenz g
1	0.02045	0,02044	0,00001
2	0,01365	0,01360	0,00005
3	0,00674	0,00680	0,00006

Probe Nr.	Sm_2O_3 analysiert g	Sm_2O_3 gewägt g	Differenz g
1	0,01835	0,01834	0,00001
2	0,00910	0,00906	0,00004
3	0,00910	0,00900	0,00010

Trennung des Gadoliniums und Erbiums vom Samarium

Es wurde die Trennung der Elemente der Seltenen Erden voneinander weiter verfolgt und die Eigenschaften der neuen Verbindungen geprüft. Es wurde dabei festgestellt, daß sich die Samarium-, Gadolinium- und Erbiummandelate zum Glykokoll verschieden verhalten. Wird zu einer Lösung, in der sich die Samarium-, Gadolinium- und Erbiumsalze der Chlormandelsäure als Niederschlag befinden, Glykokoll hinzugefügt, so nimmt das Volumen des Niederschlags ab, weil eine

Tabelle 2

Gravimetrische Bestimmung des Samariums, Gadoliniums und Erbiums mit Chlormandelsäure

Probe Nr.	Sm_2O_3 analysiert g	Sm_2O_3 gewägt g	Differenz g
1	0,01835	0,01834	0,00001
2	0,01835	0,01837	0,00002
3	0,00917	0,00911	0,00006
Probe Nr.	Gd_2O_3 analysiert g	Gd_2O_3 gewägt g	Differenz g
1	0,01360	0,01365	0,00005
2	0,02045	0,02042	0,00003
3	0,00680	0,00674	0,00006
Probe Nr.	Er_2O_3 analysiert g	Er_2O_3 gewägt g	Differenz g
1	0,02375	0,02375	—
2	0,02375	0,02370	0,00005
3	0,01187	0,01185	0,00002

lösliche Komplexverbindung des Samariums mit Glykokoll entsteht; die Gadolinium- und Erbiumsalze der Chlormandelsäure werden unter gleichen Bedingungen nicht gelöst.

In vorliegender Arbeit wurde einerseits die Trennung des Erbiums vom Samarium und andererseits die Trennung des Gadoliniums vom Samarium verfolgt.

Arbeitsverfahren

Zu einem Gemisch der Samarium- und Gadolinium- bzw. Erbiumsalze der Chlormandelsäure wird heiße wäßr. 20-proz. Glykokoll-Lösung hinzugefügt (im Durchschnitt 50—100 ml) und dabei ständig geschüttelt. Um die genaue Trennung zu bewirken, muß der pH-Wert, bei dem gearbeitet wird 5,5 betragen und die Komplexbildung soll sofort nach der Fällung und mit Aminosäurenüberschuß hervorgerufen werden. Der Niederschlag des Gadolinium- bzw. Erbium-salzes der Chlormandelsäure, der sich nach der Komplexbildung nicht löste, wird filtriert und mit Wasser ausgewaschen.

Tabelle 3

Trennung des Gadoliniums vom Samarium

Lfd. Nr.	$GdCl_3$ und $SmCl_3$ Gemisch ml	Gd_2O_3 berechnet mg	Gd_2O_3 gefunden mg	Differenz mg
1	0,5 ml $SmCl_3$ 1,0 ml $GdCl_3$	13,6	13,8	−0,20
2	1,0 ml $SmCl_3$ 1,0 ml $GdCl_3$	13,6	13,6	—
3	0,5 ml $SmCl_3$ 1,5 ml $GdCl_3$	20,70	20,70	—
4	1,0 ml $SmCl_3$ 1,3 ml $GdCl_3$	17,83	17,68	−0,15
5	0,5 ml $SmCl_3$ 1,2 ml $GdCl_3$	16,45	16,32	−0,13

Die $GdCl_3$-Lösung enthält 13,6 mg Gd_2O_3/ml.
Die $SmCl_3$-Lösung enthält 18,3 mg Sm_2O_3/ml.

Tabelle 4

Trennung des Erbiums vom Samarium

Lfd. Nr.	$ErCl_3$ und $SmCl_3$ Gemisch ml	Er_2O_3 berechnet mg	Er_2O_3 gefunden mg	Differenz mg
1	1,5 ml $SmCl_3$ 0,5 ml $ErCl_3$	11,87	12,10	+0,23
2	0,5 ml $SmCl_3$ 1,5 ml $ErCl_3$	35,62	35,51	−0,11
3	0,5 ml $SmCl_3$ 1,0 ml $ErCl_3$	23,75	23,65	−0,10
4	0,5 ml $SmCl_3$ 1,2 ml $ErCl_3$	28,50	28,50	—
5	0,5 ml $SmCl_3$ 1,3 ml $ErCl_3$	30,87	30,87	—

Die $ErCl_3$-Lösung enthält 23,75 mg Er_2O_3/ ml
Die $SmCl_3$-Lösung enthält 18,30 mg Sm_2O_3/ml

Die Trennung wurde spektrographisch sowohl im Samariumione enthaltenden Überstand als auch in den Gadolinium- bzw. Erbiumione enthaltenden Niederschlägen geprüft.

Die Ergebnisse sind in Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

An Hand der neuen Samarium-, Gadolinium- und Erbiumverbindungen konnte sowohl die quantitative Bestimmung als auch die Trennung dieser Elemente voneinander durchgeführt werden.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 507–513 (1965)

Revue Roumaine de Chimie, 10, 515–522 (1965)

ETHYLATION OF BENZENE WITH ALKYLALUMINIUM HALIDES AND ALKYL HALIDES CATALYSTS

I. V. NICOLESCU and OLGA ŞERBAN

Chair of Technological Chemistry — Organic Catalysis Laboratory,
Bucharest University

Received September 23, 1964

Although the alkylation of the aromatic nucleus with alkenes in presence of several acidic catalysts was widely studied, the catalytic action is not yet known. We have studied the activity of systems formed from alkylaluminium halides complexed with alkyl chlorides in the synthesis of ethylbenzene by examining the conversion of ethylene and the molar ratio between the catalytic components. As complexing agents we used butylchlorides with different structures : normal, secondary and tertiary. We obtained alkylated products which contain 84–90% ethylbenzene. The mechanism of the ethylation reaction, on the basis of the determinations of the specific electrical conductibility of the catalytic systems, in benzenic solution is discussed.

In previous works, [1,2] we have shown how the aromatic nucleus is cyclohexylated in the presence of catalysts from alkylaluminium sesquichlorides complexed with alkylchlorides.

In the present work, we have studied the alkylation of the aromatic nucleus with ethylene in the presence of catalytic systems whose stoichiometry may be controlled, formed from diethylaluminium monochloride complexed with R-Cl.

Some aspects which differentiate the reactions of aromatic alkylation carried with $AlCl_3$ as catalyst from those carried with the catalytic system mentioned above, are :

1. In our case, the reaction took place only in the total absence of humidity and oxygen. Traces of water and of air spontaneously and violently destroyed the catalyst.

---

[1] I. V. Nicolescu, M. Iovu and M. I. Nikishin, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel Khim.* 1, 94 (1960).

[2] I. V. Nicolescu, M. Iovu, J. Blackweld, K. M. Davies, W. I. Hickinbottom and R. Williamson, *Chem. and Ind.*, 1329–1330 (1962).

2. The catalytic complex is partially soluble in the aromatic hydrocarbon from the reaction medium.

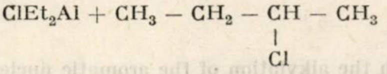
3. Monochloride of diethylaluminium as such cannot act as catalyst in the alkylation, but the reaction is carried out only by the complex formed with the alkyl halides.

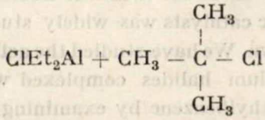
Due to this observation, we will study at the same time the main process of the ethylation of benzene and the influence of the alkyl halide structure on the activities of the catalytic complex; in this way we may obtain some dates concerning the mechanism of the process in the specific reaction conditions of our catalyst.

As complexing agents, we have studied butyl chlorides with different structures: normal, secondary and tertiary.

The following catalytic systems were studied:

1. $ClEt_2Al + CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2Cl$

2. 
$$ClEt_2Al + CH_3 - CH_2 - \underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{CH} - CH_3$$

3. 
$$ClEt_2Al + CH_3 - \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}} - Cl$$

In order to characterize the ethylation of benzene and to appreciate the activity of the mentioned catalytic systems, we have determined:

a) the reaction isotherms for several temperatures;

b) the yields in ethyl-benzene versus the ethylene envolved in the reaction and also the selectivity of the catalysts.

EXPERIMENTAL DATA AND CATALYTIC COMPLEX PREPARATION

Alkyl chlorides with high purity, anhydrous benzene and well-dried ethylene of 99.9% purity were used.

The laboratory installation has a drying and purifying unity of ethylene and a glass reactor with a porous glass, a thermostate system and apparatus for measuring the input and output rate of ethylene.

We have introduced in the reactor 100% benzene or benzene mixture with an inert hydrocarbon as n-hexane in view of varying the molar ratio olefin-benzene.

By means of gauged biuretts we introduced into the benzene solution the two catalytic components whose amounts were measured. During the reaction a stream of purified argon or another inert gas was flowed.

Several molar ratios of $AlEt_2Cl$ and RCl ranging 1/10 to 1/30 were used.

The very moment when the complex is formed is marked by a yellowish-orange-red colour of the liquid phase. The intensity of the colour is due to the butyl chloride structure and is as follows: normal, secondary and tertiary.

No decomposition of the catalytic compound occurred. An amount of 0.12 g/100 g benzene or 0.001 moles Al to 100 moles benzene was introduced. The feed rate was constant, namely 12 ethylene/h.

RESULTS

We shall introduce below the results obtained on studying the reaction of benzene ethylation occurring in isothermal conditions at the temperatures of 20° and 45°.

The same quantity of catalyst was used in all tests maintaining the ratio $ClAlEt_2 - RCl = 1/10$.

The results are expressed in moles C_2H_4, calculated trom the ratio

$$\frac{a-x}{a}\ \text{l/min.},$$

a = ethene introduced in the reactor;
x = unreacted ethene.

We calculated the activity of the catalyst from the following ratio

$$A = \frac{\text{g transformed ethene}}{\text{g ethene introduced in the reactor}} \cdot 100.$$

The selectivity index is a ratio of the main product (Et. B.) and the summing of by-products (di- and polyethylbenzene) [3]:

$$IS = \frac{S}{100 - S}.$$

Figures 1 (*a* and *b*), 2 (*a* and *b*) and 3 (*a* and *b*) represent the isotherms of the reaction and show the quantity of ethyl-benzene which reacted versus the time at the temperature of 20° and 45°, in the case we used a pure aromatic reagent and when it is introduced as a mixture with 50% n-hexane. The reaction is over when no more ethene is chemisorbed.

These plots give also information about the activity of the catalytic systems studied, which was plotted against the total conversion of ethylene at maximum time.

From the plots contained in the above figures, the following remarks are made: a catalytic system formed from $ClEt_2Al - nClC_4H_9$ gives the maximum conversion of ethene or the maximum activity of the catalyst.

The highest degree of activity is observed at a temperature of 45°.

The conversion of ethene, in the presence of two other catalysts, is lower at any temperature or benzene-olefin rafio.

The catalytic system $ClEt_2Al + nClC_4H_9$ has a greater stability than the others and it is also possible that the linear structure of the

---

[3] A. Modestinu-Nicolescu, "Dehidrogenarea catalitică a unor alchili benzeni" — Dissertation 1959.

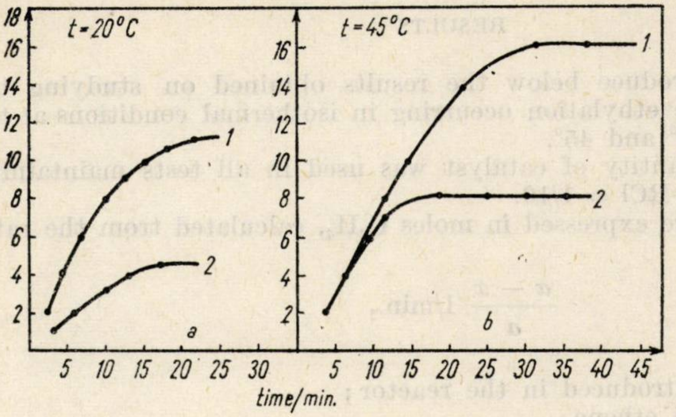


Fig. 1 (*a*, *b*). — Isothermes of adsorption — reaction of ethylene; catalyst: $ClAlEt_2-nClC_4H_9$.

1 – reagent 100% benzene; 2 – reagent 50% benzene + 50 % n-hexane.

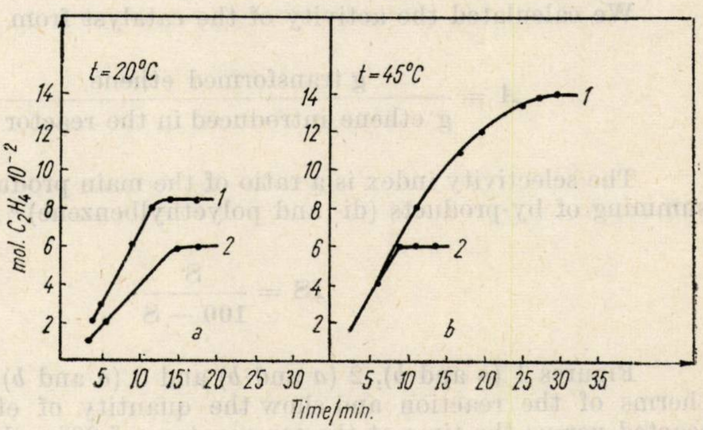


Fig. 2 (*a*, *b*). — Isothermes of adsorption — reaction of ethylene; catalyst: $ClAlEt_2$ — sec ClC_4H_9.

1 – reagent 50% benzene + 50% n-hexane; 2 – reagent 100% benzene.

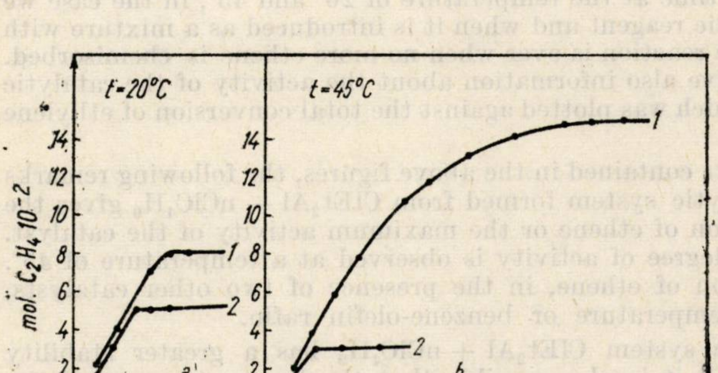


Fig. 3 (*a*, *b*). — Isothermes of adsorption — reaction of ethylene; catalyst: $ClAlEt_2$ — tert. ClC_4H_9.

1 – reagent 100% benzene; 2 – reagent 50% benzene + 50% n-hexane.

complexation component leads to the catalytic complex with a suitable configuration of an alkylation reaction, the steric effects being minimal.

The low conversion of ethene, when the liquid phase is formed from 50% benzene + 50% n-hexane (curves 2 from figs. 1, 2, 3), is explained by the fact that the solubility of the catalyst is greater in benzene than in n-hexane.

The other characteristics of the catalyst are interesting, namely the selectivity and the index of selectivity.

In table 1 the values of the selectivity and the index of selectivity of the three catalyst types are shown. The reaction was carried out at a temperature of 20°, with 100 g pure benzene.

Table 1

Temperature of reaction 20°

$ClEt_2Al$ complexed with	S % Ethyl-benzene	I.S.	Conversion % Et transf.	% diethyl-benzene	% polyethyl-benzene
n-butylchloride	84.0	5.2	60	16.0	—
sec-butylchloride	73.3	2.8	56	26.0	—
tert-butylchloride	75.4	3.0	67	24.6	—

From table 1 results that at this temperature, the catalyst complexed with n-butylchloride is the most selective and the alkylate obtained has an amount of 84 % ethylbenzene.

When the reaction is carried out at a temperature of 45° (Table 2) the selectivity changes, the catalyst complexed with tert-butylchloride has the maximum selectivity and the alkylate has an amount of 90% ethylbenzene.

Table 2

Temperature of reaction 45°

$ClEt_2Al$ complexed with	S % Ethyl-benzene	I.S.	Conversion % Et transf.	% diethyl-benzene	% polyethyl-benzene
n-butylchloride	83.2	4.9	64	16.8	—
sec-butylchloride	77.4	3.5	56	22.3	—
tert-butylchloride	90.0	9.0	48	10.0	—

In the reactions which contain only 0.62 moles benzene instead of 1.25 moles (the remainder being n-hexane), the activity of the catalysts decreases. The maximum selectivity is shown by the catalyst complexed with t-butylchloride, as it is shown in table 3.

Table 3

Temperature of reaction 20° and 45°

ClEt$_2$Al complexed with	°C	S % Ethyl-benzene	I. S.	Conversion % Et. transf.	% diethyl-benzene	% polyethyl-benzene
n-butylchloride	20	57.6	1.1	26	40.9	1.5
sec-butylchloride	20	66.8	2.0	40	30.9	1.9
tert-butylchloride	20	77.7	3.4	42	11.3	10.6
n-butylchloride	45	71.0	2.4	30	28.9	—
sec-butylchloride	45	66.5	1.9	32	32.9	—
tert-butylchloride	45	84.4	5.4	32	5.9	9.6

We consider that in this case it is not a real decrease of activity of the catalysts, the results obtained being due to the fact that the reaction is carried out with a small amount of benzene, and therefore the quantity of solid catalyst is smaller.

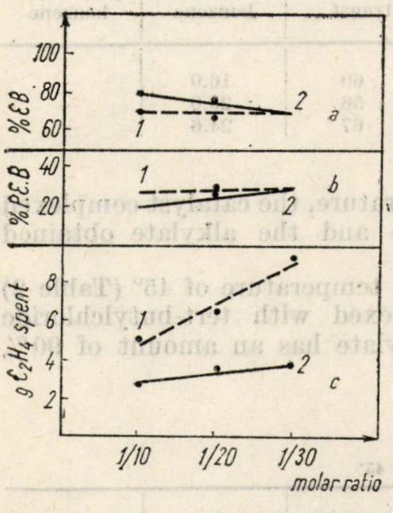


Fig. 4 (*a*, *b*, *c*). — Variation of the catalytic properties under the influence of molar ratio ClAlEt$_2$/RCl. *a*, % ethylbenzene; *b*. % di- and polyalkylbenzene; *c*, activity.
1 — catalyst: ClAlEt$_2$ — nClC$_4$H$_9$;
2 — catalyst: ClAlEt$_2$ — tert. ClC$_4$H$_9$.

Similar observations can be made in the case of catalytic systems with different compositions, different molar ratios, ClEt$_2$Al-RCl 1/10—1/30, temperature of reaction 20° (Fig. 4).

The different structure of the component of complexion (butylchlorides) are observed only for a molar ratio of 1/10—1/20.

The introduction of larger amounts of alkyl chloride influences the quantity of reacted ethene, (Fig. 4 *c*); but it lowers the selectivity of the catalytic system, and the quantities of diethyl- and polyethylbenzene are higher in the reaction products (Fig 4 *b*).

The best yield of ethylbenzene and maximum selectivity are obtained at a molar ratio 1/10 (Fig. 4 *a*).

Of course, the reaction is also influenced by other physical and sterical factors which may modify the stability and the energetic state of the complex, especially in connection with the structure of the alkyl chloride.

We may consider that the interaction between the two catalytic components led to the formation of some ionizated complexes, under the form of "ionic groups".

The interaction of the products formed in the reaction will be developed in a future paper.

The chromatographic analyses were carried in the Central Laboratory of the Brazi Refinery.

CONSIDERATIONS ON THE MECHANISM OF AROMATIC HYDROCARBON ETHYLATION, IN THE PRESENCE OF CATALYSTS $ClEt_2Al-RCl$

The mechanism of aromatic alkylation was the target of several studies.[4, 5, 6, 7, 8, 9]

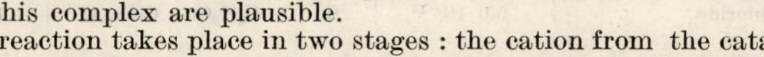
Recently C. D. Nenitzescu[10] has summarized the most important aspects concerning the theory of aromatic alkylation.

In the frequent cases of aromatic alkylation with alkyl halides in presence of $AlCl_3$, of Friedel-Craft reaction type, two mechanisms present a special interest.

The ionic mechanism, via carbonium ion, is characterized by an electrophylic attack of another ion on the aromatic hydrocarbon, and the mechanism so-called "displacement" is characterised by a nucleophylic attack of the aromatic hydrocarbon on the alkylation agent (R—X) which formed a covalent complex with the catalyst.

In more recent papers, the alkylation agent (R—X) and the catalyst ($AlCl_3$) are considered to form an ionized complex, under the form of an "ion pair" (I). Its cation reacts with the aromatic hydrocarbon and the ionic complex and compound (II) is obtained, which splits in the reaction products

$$RX + AlX_3 \rightleftharpoons [R^{\oplus}AlX_4^{\ominus}] \qquad \text{I}$$



$$[R^{\oplus}AlX_4^{\ominus}] + ArH \rightarrow \left[Ar^{\oplus}\begin{matrix}\nearrow H\\ \searrow R\end{matrix} \cdot AlX_4^{\ominus}\right] \rightarrow ArR + AlX_3 + HX \qquad \text{II}$$

On the basis of known data and especially of the papers of G. Olah and C. D. Nenitzescu as well as on the basis of our own experimental observations, we propose an adequate mechanism.

The alkyl chloride with the diethyl-aluminium monochloride, form the electrophylic intermediate (I) under the shape of an "ionic group". This intermediate is the catalytic complex. The structure and the composition of this complex are plausible.

The reaction takes place in two stages : the cation from the catalytic complex (I) attacks the aromatic hydrocarbon with the formation of

---

[4] H. C. Brown and M. Grayson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 6285 (1953).

[5] Winstein and G. T. Robinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 169 (1958).

[6] I. Necşoiu, L. Bîrlădeanu and C. D. Nenitzescu, *Chem. and Ind.*, 1753 (1961).

[7] V. Ioan, D. Săndulescu, S. Ţiţeica and C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron*, **19**, 323 (1963).

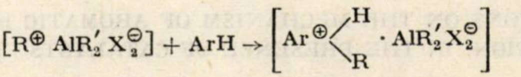
[8] G. A. Olah and S. J. Kuhn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 6535, 6541 (1958).

[9] V. Ioan, L. Theodorescu, S. Ţiţeica and C. D. Nenitzescu, *Acad. R.P.R. Studii şi Cercetări de Chimie*, **7**, 345, 355 (1959).

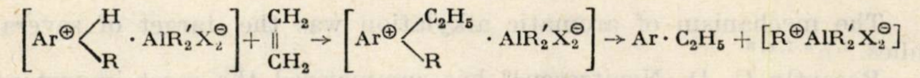
[10] C. D. Nenitzescu, *Rev. Roumaine de Chim.* **9**, 3 (1964).

a new ionized complex (II), which in the second stage will ionize the double bond from the alkene, generating a new intermediary complex (III), which is splitted in the reaction products:

$$RX + AlR'_2X \rightleftharpoons [R^{\oplus} AlR'_2X_2^{\ominus}] \qquad I$$



$$[R^{\oplus} AlR'_2X_2^{\ominus}] + ArH \rightarrow \left[Ar^{\oplus}\Big\langle\begin{matrix}H\\R\end{matrix} \cdot AlR'_2X_2^{\ominus}\right] \qquad II$$



$$\left[Ar^{\oplus}\Big\langle\begin{matrix}H\\R\end{matrix} \cdot AlR'_2X_2^{\ominus}\right] + \begin{matrix}CH_2\\ \| \\ CH_2\end{matrix} \rightarrow \left[Ar^{\oplus}\Big\langle\begin{matrix}C_2H_5\\R\end{matrix} \cdot AlR'_2X_2^{\ominus}\right] \rightarrow Ar\cdot C_2H_5 + [R^{\oplus}AlR'_2X_2^{\ominus}] \qquad III$$

The intense coloration formed in the initial phase of the reaction as well as enhancement at the moment when ethylene is introduced, are for the present only qualitative proofs, which justify the apparition of the complexes of type II and III.

The reactivities and the different specificity of the catalysts, due to the modification of the structure of the catalytic complex (alkyl chloride), as the sudden and differentiated increase of the temperature by 30—50° during the formation of the catalytic complex, are also qualitative proofs which support the formation of ionizating transition stages.

More precise data can be obtained by determining the specific electrical conductibility of non-complexed and complexed systems of the catalyst in benzene, as seen in table 4.

Perfectly homogeneous catalyst solutions in benzene were used, the catalyst concentration being 0.12 g/100 g benzene.

Table 4

N°	Products	σ_{sp} ohm^{-1}·cm^{-1} 20°C	N°	Products	σ_{sp} ohm^{-1}·cm^{-1} 20°C
1	Benzene	10^{-13}	4	Benzene + $ClEt_2Al$	$4.1\cdot10^{-10}$
2	Benzene + n-butyl chloride	$3.0\cdot10^{-13}$	5	Benzene + n-C_4H_9Cl + $ClEt_2Al$	$1.0\cdot10^{-9}$
3	Benzene + tert-butyl chloride	$6.0\cdot10^{-13}$	6	Benzene + tert tert-C_4H_9Cl + $ClEt_2Al$	$1.34\cdot10^{-9}$

The increase of the specific electrical conductibility of the complexed catalyst in benzenic solution, with one magnitude order, versus the electrical conductibility of the benzenic solution containing the uncomplexed catalyst, justifies the hypothesis of the existence of an ionized molecular complex, in a transition step.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 523–536 (1965)

PROMOTED CHROMIA-ALUMINA CATALYSTS. I

ACIDITY, EXTENT OF SURFACE OXIDATION, MAGNETIC SUSCEPTIBILITY AND THE MECHANISM OF n-OCTANE DEHYDROCYCLIZATION

I. V. NICOLESCU, MARIA GRUIA, ALEXANDRU PAPIA
and VIOLETA DUMITRESCU

Organic Chemistry Research Centre of the Academy of the R.P.R.
Department of Organic Catalysis, Bucharest

Received October 23, 1964

The dehydrocyclization of n-octane, on chromia-alumina catalysts, with alkaline admixtures (Li_2O, K_2O, Rb_2O) is investigated. The acidity of the support and the valence state of chromium ions were the main items of our work ; the latter is estimated by magnetic susceptibility determinations, in oxidized and reduced state, and verified by the chemical determinations of the extent of surface oxidation. On the basis of our data, we propose a scheme for the mechanism of n-octane dehydrocyclization.

The catalytic aromatization includes complex reactions as dehydrogenation, cyclization and isomerization.

For thirty years most investigations have dealt with the mechanism, the order in which the reactions take place on the surface, the structure and the texture of the catalysts used.

By studying the reaction of dehydrocyclization of n-alkanes, some opinions were in favour that this process is carried out by means of intermediary steps, i.e. alkene formation, sometimes followed by the migration of the double bond, and at last it reaches the cyclic structure.[1]

The adsorption of intermediary olefins takes place on two centers, formed by two neighbouring carbon atoms. The position of the double bond may be suitable or unsuitable for cyclization.

---

[1] H. Steiner, in "Catalysis", vol IV, Reinhold Publishing Corp., New-York, 1956, p. 529.

The following scheme has been suggested for the aromatization mechanism of n-alkanes :

$$\text{n-alkanes} \begin{array}{l} \nearrow \text{alkene-1} \\ \qquad \upharpoonleft\!\downharpoonright \\ \searrow \text{alkene-2} \rightarrow \text{cycloalkanes} \rightarrow \text{aromatic hydrocarbons.} \end{array}$$

By assuming the necessity of a contact in two points between the intermediate olefin and the catalyst, as well as the existence of a key position for cyclization, Herington and Rideal calculated the probabilities of cyclization for several alkanes.

It has been shown that in most cases the experimental data are in full agreement with the theoretical ones. But there are also exceptions, for instance the n-octane, which presents a particular interest.

If we admit, theoretically, a simple closure between the atoms 1—6 and 2—7, it would result only ethylbenzene and *o*-xylene. Practically, such by-products are formed, as *m*- and *p*-xylene :

	Calculated	Found
o-xylene	33	33
m-xylene	0	27
p-xylene	0	7
ethylbenzene	66	23

Herington and Rideal [2] proposed a mechanism of n-octane cyclization through bicyclic naphtenes, which are afterwards isomerized and then are dehydrogenated to xylenes.

Some authors consider that it is difficult to admit the formation of *m*- and *p*-xylenes via bicyclo-intermediates.[3]

More recent studies carried out by Pines and co-workers [4, 5, 6] investigate again the problem of the alkane aromatization, namely of n-octane, and show the influence of the acidity of the alumina support. The above authors carried out the reaction of dehydrocyclization of n-octane-1-C^{14}, at 500° and atmospheric pressure and established that the proposed mechanisms, reported in literature, are not in full agreement with the distribution of the reaction products.

The experimental data might be justified, if one admits the formation of cycles of five, six, seven and eight carbon atoms as intermediate steps, depending on the nature of the catalyst used.

Pines and co-workers used as catalysts chromia on alumina support, prepared from Al isopropoxide, and chromia on alumina obtained from aluminate, namely aluminas with different acidities.

---

[2] E. F. G. Herington and E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc.*, **A 184**, 434, 447 (1945).

[3] J. E. Germain, "Catalyse hétérogène", Dunod, Paris, 1959, p. 134.

[4] H. Pines and C. T. Chen, "Actes du deuxième Congrès International de Catalyse", Paris 1960, Ed. Technip., Paris, 1961, p. 367.

[5] C. T. Chen, W. O. Haag and H. Pines, *Chem. and Ind.*, (**1959**), 1379.

[6] H. Pines and W. O. Haag, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2471 (1960).

According to these authors, the catalyst with a strong acid support leads the reaction via a mechanism similar to those proposed by Herington and Rideal, namely with the intermediary formation of the bicyclo-(3,2,1)octane and bicyclo-(2,2,2)octane, or by mechanisms which assume intermediates of five or seven carbon atoms.

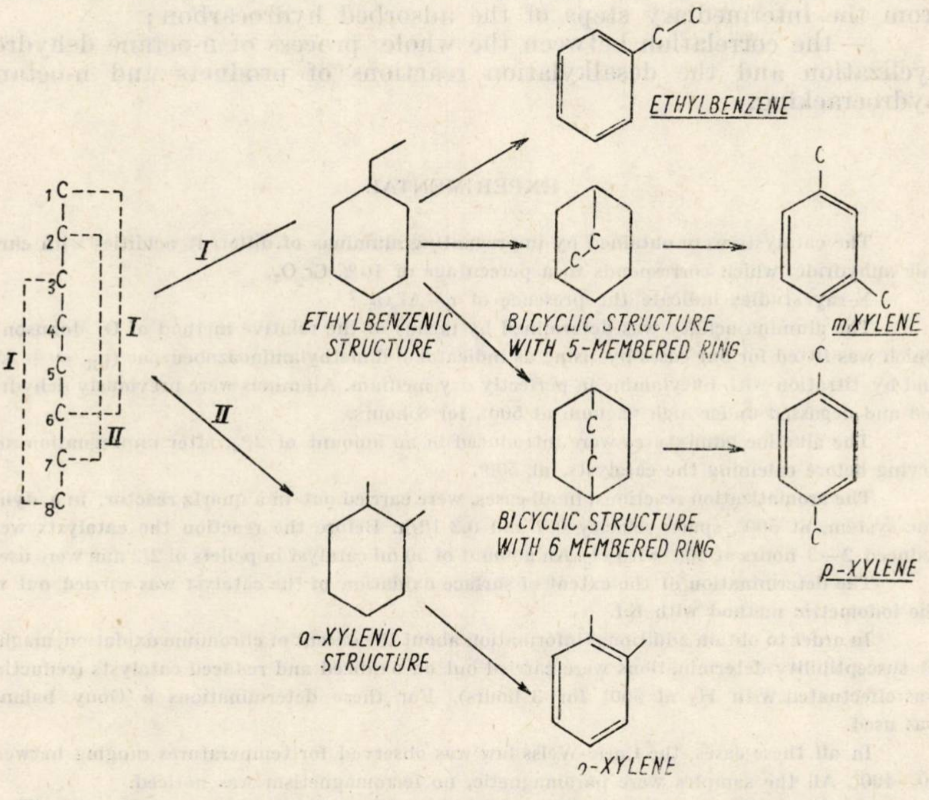

ETHYLBENZENE
1C
2C
3C
4C
5C
6C
7C
8C
I
II
I
I
II
ETHYLBENZENIC STRUCTURE
BICYCLIC STRUCTURE WITH 5-MEMBERED RING
mXYLENE
BICYCLIC STRUCTURE WITH 6 MEMBERED RING
p-XYLENE
o-XYLENIC STRUCTURE
o-XYLENE

Fig. 1. — The mechanism of n-octane dehydrocyclization, proposed by Herington and Rideal.

In the case of a catalyst with weak acid centers (alumina from aluminate), the above authors show that the formation of larger intermediate cycles is easier; the reaction of dehydrocyclization takes place following a mechanism with the formation of intermediates with cycles of eight carbon atoms.

It results that the mechanism of the n-octane dehydrocyclization in the presence of chromia-alumina catalysts is still an open problem. Experimental data did not explain sufficiently the influence of acid centers and also of other factors on the evolution of the reaction and on the direction of the catalytic process which leads to the formation of ethylbenzene, or to *o*-, *m*- and *p*-xylenes, and on the hydrocracking reaction.

In our research we try to contribute in this problem, namely, we studied :

— the role and influence of the acidity of alumina support and the influence of alkaline admixtures as : Li_2O, K_2O, Rb_2O;

— the influence of the valence state of chromium ions, due to the alkaline admixtures, on the arrangement and orientation of carbon atoms from the intermediary steps of the adsorbed hydrocarbon;

— the correlation between the whole process of n-octane dehydrocyclization and the desalkylation reactions of products and n-octane hydrocracking.

EXPERIMENTAL

The catalysts were obtained by impregnating aluminas of different acidities with chromic anhydride, which corresponds to a percentage of 10% Cr_2O_3.

X-ray studies indicate the presence of $\eta-Al_2O_3$.[7]

The alumina acidity was determined by means of the relative method of O. Johnson,[8] which was fitted for our cases by using as indicator *p*-dimethylaminoazobenzene ($p_K = +3.3$) and by titration with butylamine in perfectly dry medium. Aluminas were previously dehydrated and degassed under high vacuum at 500°, for 8 hours.

The alkaline admixtures were introduced in an amount of 2%, after impregnation and drying before calcining the catalysts, at 500°.

The aromatization reactions, in all cases, were carried out in a quartz reactor, in a dynamic system, at 500°, space velocity 0.5 and 0.3 l/l/h. Before the reaction the catalysts were reduced 2—3 hours at 500° with H_2. An amount of 50 ml catalyst in pellets of 2/2 mm were used.

The determination of the extent of surface oxidation of the catalyst was carried out by the iodometric method with KI.

In order to obtain additional information about the extent of chromium oxidation, magnetic susceptibility determinations were carried out on oxidized and reduced catalysts (reduction was effectuated with H_2 at 500° for 3 hours). For these determinations a Gouy balance was used.

In all these cases, the Curie-Weiss law was observed for temperatures ranging between 20—400°. All the samples were paramagnetic, no ferromagnetism was noticed.

The products were analysed by means of gas-liquid chromatography (apparatus Carlo Erba), on a celite column impregnated with 7,8-benzoquinoline.

EXPERIMENTAL RESULTS

The experimental results concerning the n-octane dehydrocyclization as well as the repartition of the aromatic hydrocarbon versus the nature and the composition of catalysts are shown in table 1 and figures 2, 3.

---

[7] I. V. Nicolescu, Al. Popescu, C. Fordea, A. Papia and I. Bally, *J. Chim. phys.*, **1960**, 409.

[8] O. Johnson, *J. Phys. Chem.*, **59**, 827 (1955).

Table 1

Whole aromatic hydrocarbons with C_8 and their distribution as well as the aromatic hydrocarbons with (C_6+C_7), versus alumina acidity

Catalyst	Alumina acidity	% C_8 aromatic hydrocarbons	% Ethylbenzene	% *o*-xylene	% *m*-+*p*-xylenes	% (C_6+C_7) aromatic hydrocarbons
$Cr_2O_3-Al_2O_3$ – acid	0.21	40.0	19.5	16.5	3.85	25.0
$Cr_2O_3-Al_2O_3$ – weak acid	0.11	56.2	17.7	14.5	24.00	7.6
$Cr_2O_3-Al_2O_3-Li_2O$	0.10	43.4	31.0	12.4	0	28.0
$Cr_2O_3-Al_2O_3-K_2O$	0.02	71.0	30.0	32.4	8.60	21.0
$Cr_2O_3-Al_2O_3-Rb_2O$	0.00	75.7	26.3	34.0	15.30	12.0

In table 1 we noted: the catalyst composition; the yield in C_8 aromatic hydrocarbons; the yield in (C_6+C_7) hydrocarbons (benzene

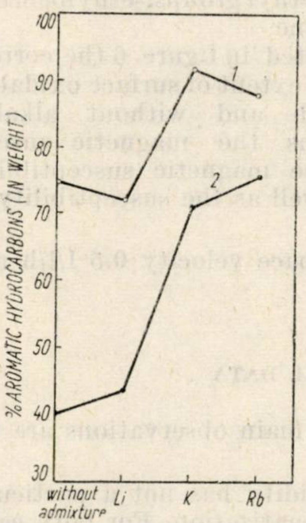


Fig. 2. — Conventional plot of the variation of the yield in whole aromatic hydrocarbons and aromatic hydrocarbons with C_8, with respect to the alkaline admixtures used. T = 500°; Sp.v. = 0.5 l/l/h.

1, whole aromatic hydrocarbons;
2, aromatic hydrocarbons with C_8

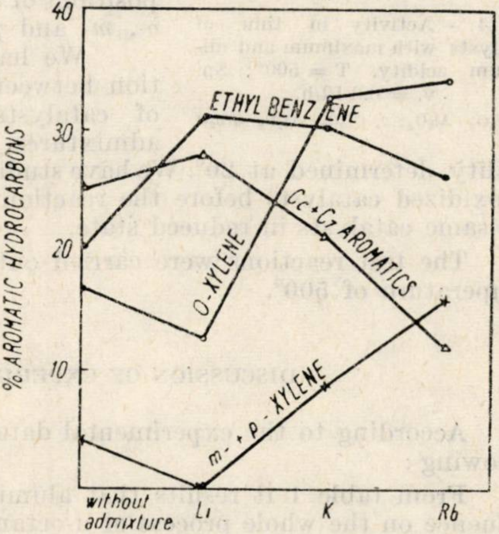


Fig. 3. — Conventional plot of the repartition of aromatic hydrocarbons with C_8 and the aromatic hydrocarbons with $C_6 + C_7$, with respect to the alkaline admixtures used. T = 500°; Sp.v. = 0.5 l/l/h.

and toluene), which result either by desalkylation of the alkylaromatic hydrocarbons, or by dehydrocyclization of the chains of six carbon atoms (hexenes), resulting from the n-octane hydrocracking. These side reactions may be also influenced by the alumina acidity or by the admixture nature.

In figures 2 and 3 we plotted a series of conventional diagrams which express the variation of the yield in whole aromatic compounds and aromatic compounds with C_8, as well as the C_8 aromatic repartition (Fig. 3) from the product, with respect to the influence of alkaline admixtures.

The activity in time of the catalysts with maximum and minimum acidity results from figure 4, for the reaction conditions: 500°, space velocity 0.3 l/l/h, atmospheric pressure.

In figure 5 (*a*, *b*) we expressed comparatively the influence of the extent of surface oxidation of the catalysts, with and without alkaline admixtures, on the formation of alkylaromatic hydrocarbons with different structures, or with different positions of the methyl groups, ethylbenzene, *o*-, *m*- and *p*-xylene.

We have noted in figure 6 the correlation between the extent of surface oxidation of catalysts with and without alkaline admixtures, versus the magnetic susceptibility, determined at 20°. We have studied the magnetic susceptibility of oxidized catalysts before the reaction as well as the susceptibility of the same catalysts in reduced state.

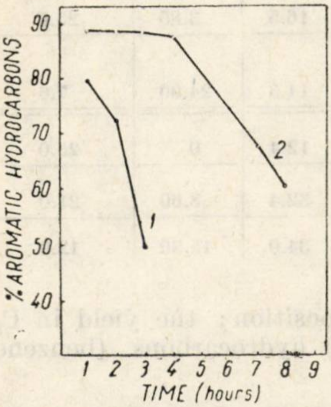


Fig. 4. — Activity in time of catalysts with maximum and minimum acidity. T = 500°; Sp. v. = 0.3 l/l/h.

1. $Cr_2O_3-Al_2O_3$; *2*. $Cr_2O_3-Al_2O_3-Rb_2O$

The test reactions were carried out at space velocity 0.5 l/l/h and temperature of 500°.

DISCUSSION OF EXPERIMENTAL DATA

According to the experimental data, the main observations are the following:

From table 1 it results that alumina acidity has not a particular influence on the whole process of n-octane aromatization. For both cases the catalyst was prepared with acid alumina (0.21 meq butylamine), or with weakly acid alumina (0.11 meq butylamine), the products contained equal amounts of aromatic hydrocarbons (64–65% whole aromatic hydrocarbons).

The nature of the aromatic hydrocarbons obtained, as well as the C_8 aromatic hydrocarbon repartition is obviously influenced by the catalyst acidity and also by other factors, which will be mentioned below.

The catalysts with acid alumina promote the desalkylation and hydrocracking reactions. Thus are explained the high percentages of benzene and toluene and the lower percentages of *m*- + *p*-xylene which

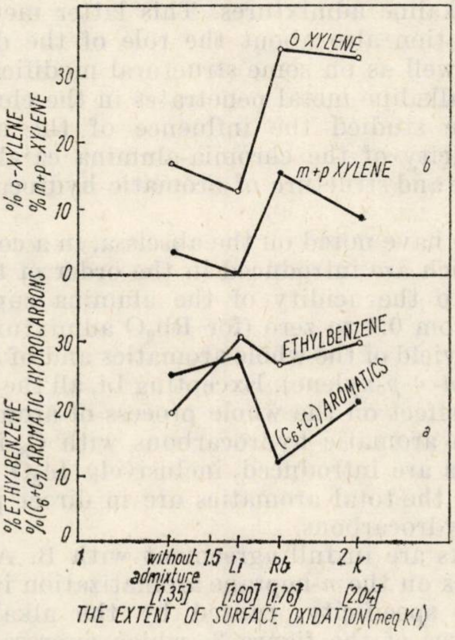


Fig. 5. — The extent of surface oxidation of unreduced catalysts, with and without alkaline admixtures and *a*) formation of ethylbenzene and benzene + toluene ; *b*) formation of xylenes.

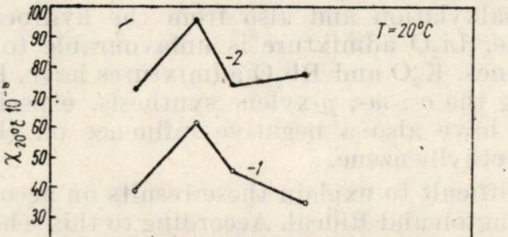


Fig. 6. — The variation of magnetic susceptibility of catalysts, with and without admixtures, with respect to the extent of surface oxidation.

1, oxidized catalyst, before the reaction ; *2*, the same catalyst in reduced state were obtained with the catalysts prepared with acid alumina. The catalyst with weak acidity shows a contrary behaviour.

The strength of the active centers acidity on the catalyst surface, as well as their number may be influenced by the preparation conditions, but also by the alkaline admixtures. This latter method is useful since it provides information also about the role of the different basicity of the admixture, as well as on some structural modifications of the active component, if the alkaline metal penetrates in the chromia lattice.

Therefore, we studied the influence of the alkaline admixtures towards the specificity of the chromia-alumina catalyst with maximum acidity. The nature and structure of aromatic hydrocarbons resulted were followed up.

In figure 2 we have noted on the abscissa, in a conventional manner, the admixtures which are introduced in the order of their basicity, which corresponds also to the acidity of the alumina support. The alumina acidity decreases from 0.1 to zero (for Rb_2O admixture). On the ordinate we have noted the yield of the whole aromatics and of C_8 aromatics (ethylbenzene, *o*-xylene, *m*- + *p*-xylene). Excepting Li, all the alkaline admixtures have a promoting effect on the whole process of aromatization (curve 1).

The yields in aromatic hydrocarbons with C_8 increased also when alkaline admixtures are introduced, inclusively Li_2O (curve 2).

The yields of the total aromatics are in direct proportionality with the C_8 aromatic hydrocarbons.

These remarks are in full agreement with B. A. Kazanski and coworkers'[9] researches on the *n*-heptane aromatization in similar conditions.

The catalyst specificity, caused by the alkaline admixtures, is shown by the curves of the figure 3, which express the distribution of the aromatic components with C_8. From these we estimate the possibilities of the rearrangement of the n-octane molecule on the catalyst surface; these possibilities are quoted by Herington and Rideal.

The Li_2O admixture promotes the formation of ethylbenzene, as well as benzene and toluene, which are resulting mainly from the ethylbenzene desalkylation and also from the hydrocracking reactions. At the same time, Li_2O admixture is unfavourable to the formation of *o*-, *m*- and *p*-xylenes. K_2O and Rb_2O admixtures have, however, a reverse action, promoting the *o*-, *m*-, *p*-xylene synthesis, especially the *o*-xylene formation; they have also a negative influence on the formation and desalkylation of ethylbenzene.

It is very difficult to explain these results on account of the scheme proposed by Herington and Rideal. According to this scheme ethylbenzene, *m*- and *p*-xylene can be obtained only by closing the cycle of six atoms through the carbon atoms from 1 and 6, while *o*-xylene assumes a closing of the cycle of six atoms through the carbon atoms 2 and 7 (Fig. 1).

According to this scheme the catalyst specificity induced a rearrangement of the n-octane molecule, which leads to the simultaneous formation of ethylbenzene, *m*- and *p*-xylene and to another rearrangement for the formation of *o*-xylene.

---

[9] B. A. Kazanski, M. I. Rosengart and Z. F. Kuznetzova, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **126**, 787 (1959); **127**, 1228 (1959).

Our experimental data show that both these possible rearrangements of n-octane lead to the formation of ethylbenzene by cyclization of the carbon atoms 1 and 6 and that *o*-, *m*-, *p*-xylenes are obtained by the cyclization of the carbon atoms 2 and 7.

These rearrangements of the n-octane molecule on the catalyst surface are directly influenced by the nature of the alkaline admixture, which granted particular specificities to the catalyst.

These first results (from table 1 and figure 2) are presumably due to the acidity of the support and especially to the strength of the acid centers, which is directly influenced by the alkaline admixtures.

As shown by the data reported in the literature, this type of catalyst ($Cr_2O_3-Al_2O_3$) is considered to contain specific acid centers for the aromatization reaction and also active centers with a strong acidity, which enable the cracking reactions or the hydrocracking.

The alkaline admixtures may reduce the number of these acid centers and thus the reduced percentages of aromatics with ($C_6 + C_7$) are explained in the case of the catalyst with Rb_2O admixture, with a minimum acidity. On the contrary, the catalyst with Li_2O admixture, which from this series (Li_2O, K_2O, Rb_2O) has the maximum acidity, enables the desalkylation-cracking reaction, which is expressed by the high yield in benzene and toluene.

The presence of acid centers favouring the cracking is also shown in figure 4. Curve 1 represents the stability in time of the initial catalyst, without admixture and curve 2 the stability of the catalyst with Rb_2O admixture. We found that the activity of the first catalyst decreases after 3 hours from 80% to 48% aromatic hydrocarbons, while the activity of the catalyst with Rb_2O admixture remained practically constant for a period of four hours ($\sim$ 90% aromatics), after which it decreases and reaches an amount of 60% aromatics, even after 8 hours.

The decrease of the activity of the unpromoted catalyst is due to the strength of active centers from its surface, which cause an intense cracking with coke formation.

Due to the Rb_2O admixture the coke formation is minimum and therefore the activity of the catalyst is longer.

The acid state of active centers is not sufficient for the explanation of the product distribution, especially that the yields in ethylbenzene and (C_6+C_7) aromatics are on a decreasing slope, starting from the unpromoted catalyst (with maximum acidity) towards the catalyst with Rb_2O (with minimum acidity).

In order to obtain more information we have followed the development of n-octane aromatization with respect to the extent of surface oxidation of the catalyst surface, which is expressed by the ratio between the Cr^{+3} ions and those with a higher valence. The extent of surface oxidation was estimated by means of the chemical method and also by magnetic susceptibility.

The extent of surface oxidation of the catalysts before reaction varied from 1.35 meq KI for the catalyst without alkaline admixtures to 2.04 meq KI for the catalyst with K_2O admixture as follows : without admixture $<$ Li $<$ Rb $<$ K.

The extent of surface oxidation or the valence state of chromium ions do not follow exactly the rule of the alkaline oxide basicity, i.e. rubidium replaces potassium.

It is well known that in the series of chromium oxide catalysts the magnetic susceptibility decreases with the increasing of the extent of surface oxidation of the catalyst.

Y. Matsunaga [10] and others showed that the decrease of the magnetic susceptibility in this system corresponds to the increase of the concentration of chromium ions with a higher valence ($> Cr^{+3}$).

The alkaline oxide admixtures in the $Cr_2O_3 - Al_2O_3$ catalysts have a direct influence upon the magnetic susceptibility, with respect to the extent of surface oxidation, which was determined by the chemical method. Li_2O admixture produces a great increase of the magnetic susceptibility, both in oxidized and in reduced state, comparing with K_2O and Rb_2O admixtures.

The magnetic susceptibility of the catalysts varied in an increasing order, according to the rule of alkaline element basicity : without admixture $<$ Rb $<$ K $<$ Li.

We have noticed an unexpected behaviour of the catalyst without alkaline admixtures, i.e. his magnetic susceptibility is lower than for those with alkaline admixtures, though it has the minimum value for the extent of surface oxidation.

This behaviour may be eventual explained if we admit that the alkaline elements penetrate in the chromium oxide lattice and cause different concentrations of the O^{-2} ions, in the neighbourhood of the Cr^{+3} and Cr^{+6} ions; this fact influences the concentration of the chromium ions with higher and lower valence, and therefore the magnetic susceptibility.

Voltz and Weller [11] show that the unstoichiometry of the chromium oxide lattice influences the $Cr_2O_3 - Al_2O_3$ catalyst activity.

This remark made us to consider that the alkaline elements play a part also as structural promoters and not only as neutralizing agents of the acid centers from the catalyst surface. Thus one may justify the particular behaviour noticed during our experiments. The specificity of the chromia-alumina catalysts seems to be determined by two factors : the nature and strength of acid centers and the character of structural promoter, caused by the modification of the stoichiometry of the chromia crystalline lattice.

We presume that a distinction ought to be done between the amount of superficial chromium ions, with different valence states, which proceed from the ignition of CrO_3 adsorbed on the alumina surface and the valence state or exceeding charge of the chromium ions from the lattice, which are generated from the unstoichiometry of the chromium lattice, after the inclusion of alkaline admixture ions.

---

[10] Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 868 (1957).

[11] S. E. Voltz and S. W. Weller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 4695 (1954).

The chemical analysis provides information only about the first category.

When the catalyst is reduced in a hydrogen stream and at high temperature (500°), an extent of surface oxidation (which was determined by the chemical method) practically equal to zero is obtained, while the values of the magnetic susceptibility showed the existence of chromium ions with different valence states, or of different concentrations of oxygen ions from the crystalline lattice of Cr_2O_3.

According to our opinion the activity and mainly the selectivity of chromia-alumina catalysts for the dehydrogenation or dehydrocyclization reactions of hydrocarbons is due to the existence of this unstoichiometry, as well as to the ratio between chromium ions with different charges, ions $Cr^{+3}/ > Cr^{+3}$.

In contrast with the polymerization reaction of olefins [12] or with other cases,[13] in the dehydrocyclization and the dehydrogenation reaction the extent of surface oxidation is correlated with the catalytic activity only in the way it observed the structural condition mentioned above.

The valence state of chromium ions from the lattice of the catalysts with alkaline admixtures influences the distribution of the components of the reaction according to their structure and directs the reaction in different ways.

The curves which represent the formation of ethylbenzene, benzene and toluene (Fig. 5 *a*) versus each of the alkaline admixtures have the same shape with those which express the values of magnetic susceptibility (Fig. 6) versus the extent of surface oxidation. The other curves, which concern the formation of *o*-, *m*- and *p*-xylenes (Fig. 5 *b*) have a different shape, as compared to the former ones.

Each group of reactions : ethylbenzene formation on the one hand, and xylene formation, on the other, proceeds by different ways. The first stage of the reaction is determined, as known, by the different closing of the 6 atoms :

— the ethylbenzene, by closing the cycle of six carbon atoms in positions 3 and 8 ;

— the xylenes, by closing the cycle of six carbon atoms in positions 2 and 7.

The structure of the intermediate states of the reaction is presumably different from that indicated by Herington and Rideal.

In contrast with the mentioned mechanism, we consider that the orientation of n-octane molecule on the catalyst surface leads to the formation of intermediates of several types, which include also the steps of isomerization or migration of methyl, according to the scheme from figure 7.

---

[12] P. Cossee and L. van Reijen, "Actes du Deuxième Congrès Inter. de Catalyse", Paris 1960, Ed. Technip., Paris, 1961, p. 1679.

[13] J. Deren, J. Haber and J. Siechowski, Paper presented at the 3rd Internat. Congress of Catalysis, Amsterdam 1964, *I*, p. 65.

1. — The closing of the cycle is made by carbon atoms 3, 8 (I), without isomerization, the intermediary steps leading to the formation of ethylbenzene.

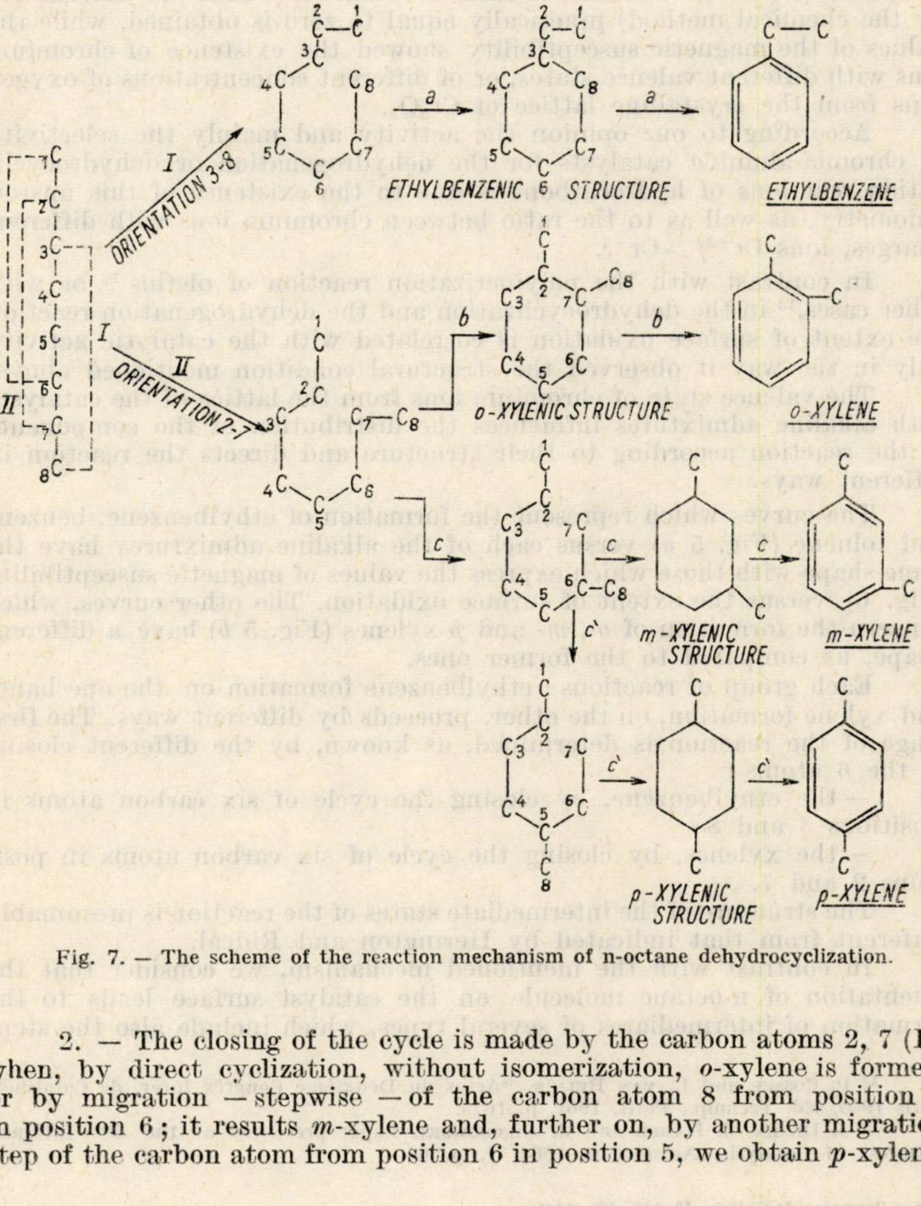

ORIENTATION 3-8
ORIENTATION 2-7
I
II
a
b
c
c'
ETHYLBENZENIC STRUCTURE
ETHYLBENZENE
o-XYLENIC STRUCTURE
o-XYLENE
m-XYLENIC STRUCTURE
m-XYLENE
p-XYLENIC STRUCTURE
p-XYLENE

Fig. 7. — The scheme of the reaction mechanism of n-octane dehydrocyclization.

2. — The closing of the cycle is made by the carbon atoms 2, 7 (II) when, by direct cyclization, without isomerization, *o*-xylene is formed, or by migration — stepwise — of the carbon atom 8 from position 7 in position 6; it results *m*-xylene and, further on, by another migration step of the carbon atom from position 6 in position 5, we obtain *p*-xylene.

The migrations of the carbon atom takes place on chemisorbed intermediates, before cyclization; the latter has a higher energetical potential and the greatest instability.

From the experimental facts it results also that by passing ethylbenzene and *o*-xylene, at 500°, over the catalysts mentioned, no isomer xylene occurs.

The longer way required for the formation of *p*-xylene, explains the low *p*-xylene percentages obtained.

In order to estimate the real state of the studied catalysts in the reaction conditions, namely in a strong reducing medium which modify essentially the extent of surface oxidation of catalysts, previously evaluated by means of the chemical method, we have plotted the diagrams of figure 8.

By studying these curves we remark that the presence of some higher concentrations of chromium ions with a lower valence granted to the reduced catalyst a maximum value for the magnetic susceptibility and an increased specificity in the formation of ethylbenzene and in the hydrocracking reaction (the case of Li_2O admixture). At the same time, higher concentrations of chromium ions with higher valence, as shown from the decreasing values of magnetic susceptibility, granted to the catalyst an increased specificity for the xylene formation (the case of Rb_2O admixture).

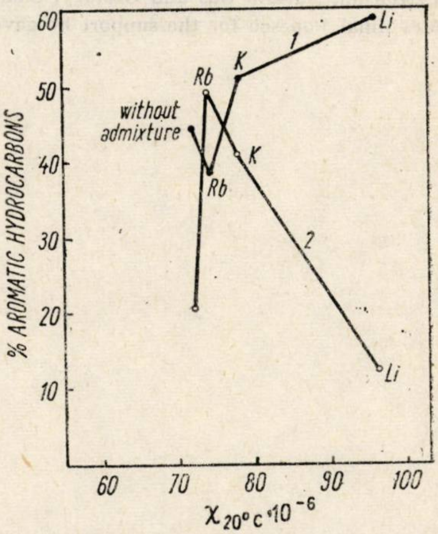


Fig. 8. — The variation of the yield in ethylbenzene + benzene + toluene, as well as the yield in xylenes, versus the magnetic susceptibility of catalysts, reduced 4 h., with H_2 at 500°.

1, ethylbenzene + benzene + toluene; *2*, *o*-, *m*- + *p*-xylene.

In conclusion it has been ascertained that:

— Alkaline admixtures to chromia-alumina catalyst modify the structural properties of the active component. These admixtures influence in a different way the catalyst specificity due to the modifications that take place in the structure of the chemisorbed intermediates, in the first step of the dehydrocyclization process of n-octane.

— It seems that there is a limit ratio between the concentration of chromium ions with lower valence/higher valence, which cause the specificity and the real activity of these catalysts.

Thus, we believe that in this way the maximum and minimum activity of the catalyst with Rb_2O admixture, which has a magnetic susceptibility close to that of the catalyst without admixture, can be explained (Fig. 8).

— The acidity of the support and of the catalysts influences especially the desalkylation and the hydrocracking reaction ; it has no direct influence on the intermediary steps nor on the whole dehydrocyclization process.

Acknowledgements : The chromatographic analyses were carried out in the Institute for Petroleum, Natural Gas and Geology, Chair of Organic Chemistry ; the authors wish to thank Mr. Mihai Popescu for the support he gave in these analyses.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 537–543 (1965)

UNTERSUCHUNG DES N-(2,4-DINITROPHENYL)-PYRIDINIUMCHLORIDS

MARIA VĂGĂONESCU, GAVRIL NIAC und MARIA IONESCU

Aus der Chemischen Fakultät der Universität Babeş-Bolyai, Cluj

Eingegangen am 7. November 1964

Die Bildung und die hydrolytische Spaltung von 2,4-Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid (I) wurde kinetisch untersucht. In Pyridin verläuft die Bildung von I autokatalytisch mit einer ausgeprägten, von der Konzentration der Endprodukte stark beeinflußten Induktionsperiode. Bei der hydrolytischen Spaltung von I wirkt das Formaldehyd als Katalysator. Die Darstellung von 2,4-Dinitrophenol aus 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol, Pyridin und Formaldehyd ergibt eine Reaktion erster Ordnung.

Das schon von Th. Zincke[1, 2, 3] beschriebene 2,4-Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid (I), kann unter dem Einfluß von Formaldehyd oder von Ameisensäure zu 2,4-Dinitrophenol hydrolytisch gespalten werden.[4]

Die Bildung von I wurde kolorimetrisch verfolgt, da die Lösung dieses Salzes in Pyridin gefärbt ist. Abbildung 1 zeigt die Intensität der Lichttransmission in Abhängigkeit von der Zeit, während Abbildung 2 (Kurve *a*) die berechneten Extinktionen für verschiedene Zeiten darstellt. Beide Kurven (Abb. 1 und Abb. 2, Kurve *a*) zeigen eine Induktionsperiode von etlichen zehn Sekunden, die auf eine komplexe, autokatalytische Reaktion hinweist.

Falls von Anfang an I hinzugegeben wird, verschwindet die Induktionsperiode (Abb. 2, Kurve *b*); dieses zeigt, daß es sich um einen autokatalytischen Prozeß handelt an dem die entstandenen Reaktionsprodukte beteiligt sind.

Es konnte festgestellt werden, daß die Anwesenheit von kleinen Mengen Wasser die Induktionsperiode, im Vergleich zur Probe ohne Wasser (Abb. 3, Kurve *c*) beträchtlich herabsetzt (Abb. 3, Kurve *d*).

Es muß darauf hingewiesen werden, daß sich das farbige Produkt dem Lambert-Beerschen Gesetz nicht unterwirft; zwischen der Extinktion

---

[1] Th. Zincke, *Liebigs Ann. Chem.*, **330**, 361 (1903).

[2] Th. Zincke, G. Heuser und W. Möller, *Liebigs Ann. Chem.*, **333**, 296.

[3] Th. Zincke, *Liebigs Ann. Chem.*, **338**, 107 (1905).

[4] M. Ionescu und M. Văgăonescu, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **2** (1960).

und der Konzentration der Lösung gilt die in Abbildung 4 dargestellte Abhängigkeit. Aus diesem Grunde konnte die Geschwindigkeitskonstante nicht berechnet werden.

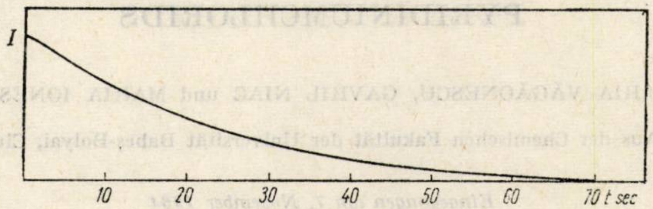


Abb. 1

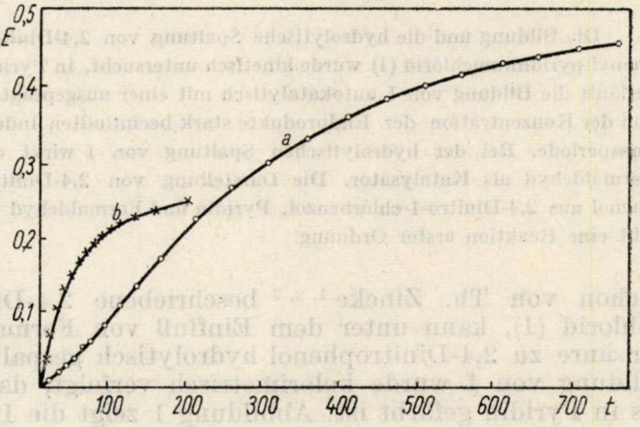


Abb. 2

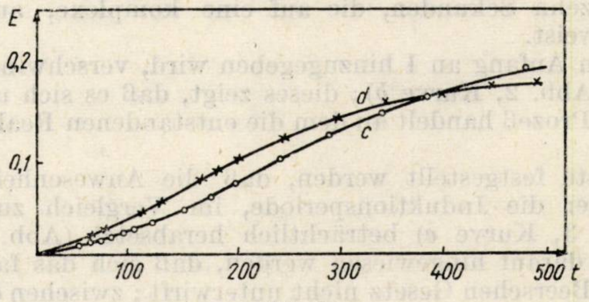


Abb. 3

In Pyridinlösung erleidet I unter dem Einfluß von Formaldehyd eine Spaltung, welche zur Bildung von 2,4-Dinitrophenol führt.[4]

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß 2,4-Dinitrophenol sowohl aus I als auch aus einem Gemisch von 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol, Pyridin und Formaldehyd ensteht und zwar in beiden Fällen in vergleichbaren Mengen.

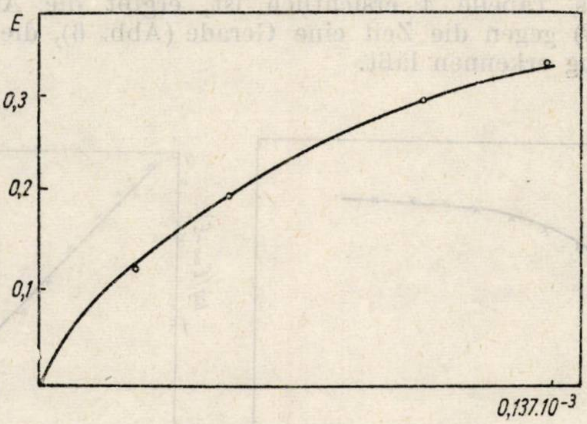
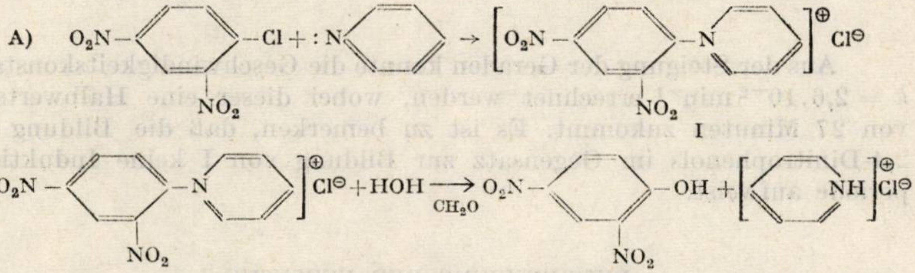


Abb. 4

Dieses beweist, daß sich in erster Reihe I bildet, welches dann weiter zu 2,4-Dinitrophenol umgewandelt wird:



Der Verbrauch von Formaldehyd wurde während der Reaktion gemessen, wobei nur unbedeutende Verluste an Formaldehyd zu vermerken waren (Tabelle 2).

Das Formaldehyd begünstigt also die Hydrolyse von I auf katalytischem Wege.

Anderseits verfolgten wir die Bildungskinetik des 2,4-Dinitrophenols. Aus den Extinktionskurven der einzelnen Verbindungen die in der Reaktion auftreten, ist zu entnehmen, daß die Extinktion bei $\lambda = 360$ nm praktisch nur dem 2,4-Dinitrophenol zukommt ($E = 0{,}89$); die Absorption von I ist kleiner als 12% ($E = 0{,}102$) während das Pyridiniumhydrochlorid überhaupt nicht absorbiert.[5]

Die Messungen zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wurden also bei dieser Wellenlänge durchgeführt.

---

[5] M. VĂGĂONESCU, Dissertation, Cluj, 1964.

Aus der Extinktionskurve (Abb. 5) wurde durch Linearisierung die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante berechnet (Tabelle 3).

Wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist, ergibt die Auftragung von log ($E\infty - E$) gegen die Zeit eine Gerade (Abb. 6), die eine Reaktion erster Ordnung erkennen läßt.

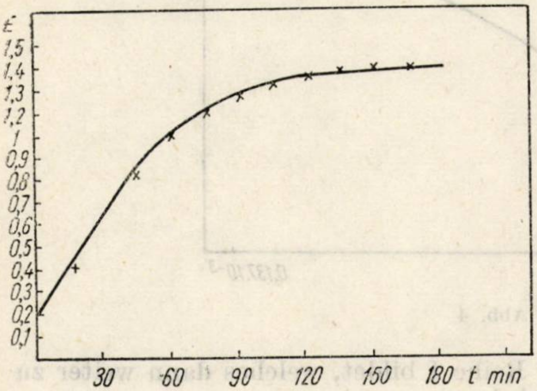


Abb. 5

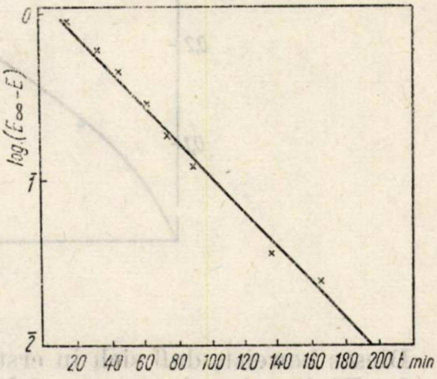


Abb. 6

Aus der Steigung der Geraden konnte die Geschwindigkeitskonstante $k = 2{,}6 . 10^{-2}\ \mathrm{min}^{-1}$ errechnet werden, wobei dieser eine Halbwertszeit von 27 Minuten zukommt. Es ist zu bemerken, daß die Bildung des 2,4-Dinitrophenols im Gegensatz zur Bildung von I keine Induktionsperiode aufweist.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Kinetik der Bildung von I wurde bei 20° in einem großen Überschuß an Pyridin (40.10^{-3} Mol Pyridin : $0.022.10^{-3}$ Mol I) verfolgt. Die Messungen sind mit einem FEK-Kolorimeter mit Selenzellen durchgeführt worden, wobei das Nullinstrument mit einem Zeiss Schleifen-Galvanometer ersetzt wurde. Die Ausschläge des Instruments wurden auf den Film eines Registrierapparates projiziert. Die Zeit ist durch Unterbrechung der Beleuchtung des Galvanometers, mittels einem mit elektrischen Kontakten versehenen Metronoms in Zeitabständen von je 10 Sekunden markiert worden.

Die Temperatur wurde mittels eines Thermostaten konstant auf $20{,}0 \pm 0{,}2°$ gehalten. Zum Durchschütteln der Lösung und zur gleichzeitigen Entfernung der Luft wurde, zwecks Reinigung durch alkalische Pyrogallollösung und über Aktivkohle und Silikagel geleitetes Methangas durchgeleitet.

Für die Messungen benützten wir Küvetten von 1 cm Länge und in allen Fällen das Grünfilter des Kolorimeters.

Die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes für I in Benzol wurde für verschiedene Konzentrationen geprüft, wozu eine 0,137.10^{-3} M Lösung stufenweise verdünnt wurde. Die gemessenen Extinktionen sind in Abbildung 4 dargestellt.

Tabelle 1

2,4-Dinitro-1-chlorbenzol M (g)	2,4-Dinitrophenylpyridiniumchlorid M (g)	Pyridin M (g)	Formaldehyd M (g)	Zeit in Minuten	2,4-Dinitrophenol M (g)	2,4-Dinitrophenylpyridinium 2,4-Dinitrophenolat M (g)
3,03.10^{-3} (0,614)	—	12,4.10^{-3} (0,981)	56,6.10^{-3} (1,7)	60	2,00.10^{-3} (0,3687)	—
—	1,79.10^{-3} (0,5059)	„	„	„	0,70.10^{-3} (0,129)	0,334.10^{-3} (0,1436)
3,052.10^{-3} (0,6182)	—	„	„	„	2,04.10^{-3} (0,3759)	—
—	2,77.10^{-3} (0,7807)	„	„	„	0,98.10^{-3} (0,1808)	0,884.10^{-3} (0,3796)
3,058.10^{-3} (0,6194)	—	„	„	„	2,19.10^{-3} (0,4034)	—
—	2,76.10^{-3} (0,775)	„	„	„	0,98.10^{-3} (0,1816)	0,869.10^{-3} (0,3730)

Tabelle 2

2,4-Dinitro-1-chlorbenzol M (g)	Pyridin M (g)	Zugegebenes Formaldehyd M (g)	Entstandenes 2,4-Dinitrophenol M (g)	Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit Dimedon M (g)	Wieder gefundenes Formaldehyd M (g)
2,73.10^{-3} (0,5545)	12,4.10^{-3} (0,981)	1,80.10^{-3} (0,054)	1,86.10^{-3} (0,3450)	1,53.10^{-3} (0,4465)	1,52.10^{-3} (0,04585)
2,19.10^{-3} (0,5438)	„	„	1,85.10^{-3} (0,3420)	1,55.10^{-3} (0,4556)	1,55.10^{-3} (0,04679)
2,89.10^{-3} (0,5866)	„	„	2,26.10^{-3} (0,4170)	1,50.10^{-3} (0,4367)	1,49.10^{-3} (0,04484)
2,33.10^{-3} (0,4725)	„	„	1,87.10^{-3} (0,3450)	1,50.10^{-3} (0,4392)	1,49.10^{-3} (0,04484)
2,45.10^{-3} (0,4977)	„	0,90.10^{-3} (0,027)	1,75.10^{-3} (0,3222)	0,75.10^{-3} (0,2163)	0,70.10^{-3} (0,0222)
2,91.10^{-3} (0,5905)	„	„	1,79.10^{-3} (0,3304)	1,02.10^{-3} (0,2982)	0,93.10^{-3} (0,030)

Die Bildung von I wurde an einer $4{,}42.10^{-3}$ M/l Lösung von 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol in Pyridin verfolgt, indem zu 4 ml reinem, in der Kolorimeterküvette befindlichen Pyridin, 1 ml einer 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol-Lösung in wasserfreiem Benzol (die 44,845 mg 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol in 10 ml Benzol enthielt) mit einer schnellfließenden Pipette hinzugegeben wurde. Das Vermischen der Reaktionspartner erfolgte in 1—1,5 Sekunden.

Der Einfluß des quaternären Salzes wurde durch Ersetzen von 0,2 ml Pyridin mit einem ebenso großen Volumen einer Lösung von I in Pyridin ($c = 3{,}85.10^{-3}$ M/l), unter Hinzugabe von 1 ml einer Lösung von 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol in Benzol geprüft. Die Konzentration der Chlorverbindung betrug nach dem Vermischen $5{,}31.10^{-3}$ M/l.

Um den Einfluß von Wasser zu erörtern wurde zu 3,8 ml Pyridin 0,2 ml eines Gemisches von 9 ml Pyridin, 5,71 mg I und 1 ml Wasser hinzugegeben, und nachher ebenfalls mit 1 ml einer 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol-Lösung in Benzol versetzt. Die Konzentration der Chlorverbindung betrug diesmal nach dem Vermischen $6{,}1.10^{-3}$ M/l.

Die Absorptionsspektren der Verbindungen, die bei der Darstellung von 2,4-Dinitrophenol auftreten sind mit einem Zeiss-Spektrophotometer VSU.1 in 0,5 cm Küvetten gemessen worden.

Tabelle 3

Zeit in Minuten	Abgewogene Probe g	E_n Gemessen	$E/_{0{,}0491}$ g
0	0,052	0,164	0,149
15	0,0529	0,46	0,427
30	0,0604	1,20	0,975
45	0,0571	0,94	0,808
60	0,0546	1,15	1,034
75	0,0513	1,16	1,100
90	0,0567	1,37	1,186
105	0,0562	1,40	1,212
120	0,0605	1,50	1,260
135	0,0476	1,22	1,258
150	0,0562	1,47	1,284
165	0,0571	1,35	1,283

Tabelle 4

Zeit in Minuten	E	$E_\infty - E$	$\log (E_\infty - E)$
15	0,425	0,869	$\bar{1},939$
30	0,680	0,614	$\bar{1},788$
45	0,810	0,484	$\bar{1},685$
60	1,005	0,289	$\bar{1},461$
75	1,110	0,184	$\bar{1},265$
90	1,175	0,119	$\bar{1},076$
135	1,260	0,0340	$\bar{2},531$
165	1,270	0,0240	$\bar{2},380$
∞	1,294		

Die Kinetik der Phenolbildung wurde in einem Wobser Thermostaten bei 80±0,1° verfolgt, und zwar wurden $9{,}42 \cdot 10^{-3}$ M (0,7898 g) auf 80° vorgewärmtes Pyridin zu $1{,}05 \cdot 10^{-3}$ M (0,2119 g) 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol und 1 ml Formol zugegeben. Es wurden abgewogene Proben von ungefähr 0,06 g genommen, die Reaktion durch Einführen in eine kalte HCl Lösung eingefroren, anschließend wurde die Lösung auf 25 ml gebracht und zugleich auf eine HCl-Konzentration von n/100 eingestellt.

Für diese Lösungen wurden dann die Extinktionen bestimmt und auf das konstante Gewicht von 0,0491 g bezogen (Tabelle 3).

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 545–557 (1965)

POLYÉLECTROLYTES À BASE DE POLYMÈRES VINYLE-ALIPHATIQUES. IV

QUELQUES CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES ÉCHANGEURS DE CATIONS POLYÈNE-SULFONIQUES À BASE DE CHLORURE DE POLYVINYLE

ADRIAN CARPOV, IGNAT POINESCU, IOAN SCONDAC, GHEORGHE V. COTRUŢ,
FLORIN POPESCU et MIHAI DIMA

Académie de la R.P. Roumaine, Filiale de Jassy
Institut de Chimie « Petru Poni »
Laboratoire de la chimie physique des polyélectrolytes, Jassy

Reçu le 9 novembre 1964

On présente les résultats concernant certaines caractéristiques physico-chimiques des échangeurs de cations polyène-sulfoniques antérieurement synthétisés. On a établi les courbes de titration potentiométrique et on a étudié la stabilité chimique en présence des solutions de H_2SO_4 5 N, NaOH 5 N et H_2O_2 10 % ainsi que la dégradation thermique dans l'eau et dans l'air. Les résultats obtenus ont servi à des interprétations sur la structure de ces types de polymères, interprétations qui seront présentées dans deux autres travaux.

Dans trois communications antérieures,[1, 2, 3] on a exposé les conditions de synthèse des échangeurs de cations polyène-sulfoniques par la sulfonation du chlorure de polyvinyle (CPV) à l'acide chloresulfonique (ACS) en présence du dichloréthane (DCE).

Dans ces travaux, on a étudié les facteurs principaux dont dépend la synthèse des échangeurs de cations polyène-sulfoniques.

A cette occasion, on a émis certaines opinions sur la nature des groupements actifs formés sur le squelette macromoléculaire polyénique.

Les données obtenues au cours de ces travaux ont montré qu'il faut persévérer particulièrement dans la direction de l'interprétation des modifications chimiques subies par le polychlorure de vinyle durant

---

[1] M. Dima, I. Scondac, Ig. Poinescu, A. Carpov et Gh. V. Cotruţ, *Studii şi cercet. şti. chim. Fil. Iaşi*, **15**, 233 (1963).

[2] Ig. Poinescu, I. Scondac et M. Dima, *Studii şi cercet. şti. chim. Fil. Iaşi*, **15**, 255 (1963).

[3] I. Scondac, Ig. Poinescu et M. Dima, *Studii şi cercet. şti. chim. Fil. Iaşi*, **15**, 265 (1963).

la réaction de sulfonation à l'ACS, ainsi que pour établir la constitution chimique de l'échangeur de cations, respectivement la constitution des unités structurales qui se forment.

Les principales caractéristiques physico-chimiques et la structure de ce type d'échangeur de cations n'ont pas été étudiées jusqu'à présent ; elles présentent de l'intérêt pour l'explication du mécanisme de formation des ponts de réticulation des polymères vinyle-aliphatiques et, en général, pour le mécanisme de dégradation des polymères vinyliques.

A cette occasion on a observé que ces échangeurs de cations manifestent une certaine tendance à l'instabilité dans des solutions alcalines et oxydantes.

Afin d'approfondir cette étude, on présente dans ce travail une série de données sur les caractéristiques physico-chimiques des échangeurs polyène-sulfoniques à la suite des traitements par différents réactifs et des traitements thermiques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans toutes les expériences, on a utilisé un échangeur de cations polyène-sulfonique obtenu par sulfonation à l'ACS en présence de 1,2-dichloréthane, du polychlorure de vinyle obtenu par la polymérisation en suspension, à un rapport gravimétrique de PCV : DCE : ACS de 1 : 2 : 5 dans les conditions indiquées antérieurement.

L'échangeur de cations synthétisé a les caractéristiques suivantes :

— capacité totale d'échange (déterminée à l'acétate de calcium)	4,56 méq/g
— teneur en soufre	11,48 %
— coefficient de gonflement (hydratation)	2,41 g/g
— poids volumique	736,00 g/l

On a utilisé l'échangeur de cations sous forme hydrogène et sous forme sodium.

Pour comparer, on a utilisé l'échangeur de cations polystyrène-sulfonique Amberlite IR 120 sous forme H ayant les caractéristiques :

— capacité totale d'échange (déterminée à l'acétate de calcium) . . .	4,22 méq./g
— teneur en soufre	15,95 %
— coefficient de gonflement (hydratation)	1,68 g/g
— poids volumique	780,00 g/l

On a utilisé comme terme de référence l'échangeur Amberlite IR 120, car il possède, parmi les échangeurs de cations, des caractéristiques physiques et chimiques supérieures, bien que, du point de vue structural, il se distingue beaucoup de l'échangeur polyène-sulfonique. Cette comparaison a été nécessaire seulement pour les analogies de comportement dans la pratique et non pas pour d'éventuelles interprétations sur la structure.

Les méthodes analytiques pour la détermination des caractéristiques principales : capacité d'échange totale statique à l'acétate de calcium, coefficient de gonflement (hydratation) gravimétrique — K_u — et teneur en soufre, ont été indiquées dans les travaux antérieurs.

On a fait des déterminations potentiométriques afin d'établir les courbes de titrage suivant les méthodes connues [4].

---

[4] F. Helfferich, „Ionenaustauscher", vol. I, Verlag Chemie, Weinheim, 1959, p. 84.

Les déterminations sur le pH ont été faites à l'aide des éléctrodes de verre et calomel en se servant d'un pH-mètre Radiometer, type PH—22. Avec les résultats obtenus, on a tracé les courbes de titrage.

La stabilité chimique des échangeurs de cations a été estimée par la détermination du degré d'oxydabilité mg O_2/g des solutions résultées à la suite du traitement aux différents réactifs chimiques[5].

Des recherches concernant la stabilité chimique et physique de certaines résines échangeuses d'ions à la suite du traitement thermique en présence de certaines solutions de réactifs, ont été effectuées par N.G. Poleanski[6] et G. N. Saldadze[7].

Dans tous les cas, on a pris approximativement 1g d'échangeur de cations qu'on a introduit dans des tubes en verre peu fusible, ensuite on a ajouté les solutions de réactifs. Les tubes ont été scellés et introduits dans une étuve électrique pour maintenir la température de travail. Une fois la durée de traitement écoulée, les tubes scellés ont été laissés se refroidir et ensuite ils ont été ouverts. L'échangeur a été séparé par filtration de la solution résiduelle et lavé à l'eau ; les solutions, ainsi que les eaux de lavage, ont été collectées dans des ballons jaugés de 500 ml.

Après le traitement, on a déterminé dans l'échangeur de cations la capacité d'échange, la teneur en soufre et le coefficient de gonflement (hydratation) ; dans les solutions résiduelles, on a déterminé la teneur en substances organiques (par le degré d'oxydabilité), le chlore et l'acidité.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les courbes de titrage

Les courbes de titrage ont été établies pour l'échangeur de cations polyène-sulfonique après 24 heures et après 7 jours, et pour l'Amberlite IR 120 après 24 heures (fig. 1).

L'allure des courbes de l'échangeur de cations polyène-sulfonique est plus lente, ce qui confirme clairement la présence des groupements carboxyliques. Entre la courbe tracée après 24 heures et celle tracée après 7 jours, on observe une différence seulement dans la zone de pH 7—12, domaine où les groupements carboxyliques participent à la réaction d'échange ; cela nous montre que l'équilibre s'établit seulement après une durée de réaction plus prolongée.

Sur les courbes, on ne remarque pas d'inflexions caractéristiques qui permettent l'estimation quantitative des groupements sulfoniques et carboxyliques. Cela confirme les résultats que nous avons obtenus dans les travaux antérieurs[1-3] en ce sens qu'à l'échange de cations de la solution de $CaCl_2$ participe, outre les groupements sulfoniques, une partie des groupements carboxyliques « activés » qui se comportent comme des groupements « pseudo-sulfoniques ». L'explication de cette anomalie sera donnée dans un autre travail.

---

[5] Ionity — Metody ispytania — Proekt GOST-a. Nauchno-issledovatehni institut plasticheskikh mass. Moscou, 1962, 86 p.

[6] N. G. Poleanski, *Priroda*, **1957**, (9), 102.

[7] K. M. Saldadze, N. G. Poleanski et A. B. Pashkov, „Khromatografia ejo teorya i primenenie" (Sbornik). Izd. A. N. SSSR, Moscou, 1960, p. 77.

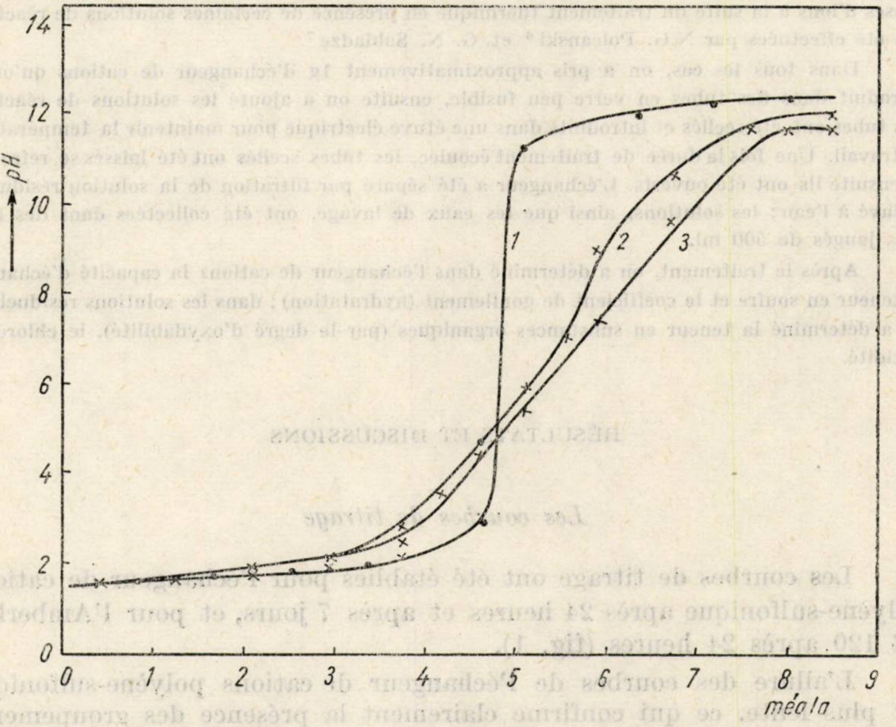


Fig. 1. — Les courbes de titrage de l'échangeur de cations polyène-sulfonique.

1, Courbe pour l'Amberlite IR 120 après 24 heures ; *2*, Courbe pour l'échangeur de cation polyène-sulfonique après 24 heures ; *3*, Courbe pour l'échangeur de cations polyène-sulfonique après 7 jours

Si le pH est au-dessus de 7, on remarque une solubilité de l'échangeur de cations assez accentuée, ce qui accroît la quantité de NaOH consommée probablement par le scindement de certains groupements qui contiennent de l'oxygène.

Le comportement de l'échangeur polyène-sulfonique en solution de H_2SO_4 5 N

Les expériences ont été effectuées à la température de 100° dans des tubes scellés dans un intervalle de 0,5—15 heures. On a utilisé 10 ml de solution de H_2SO_4 5 N.

En examinant les données présentées dans le tableau 1, on peut faire les constatations suivantes :

Tableau 1

Le comportement de l'échangeur de cations polyène-sulfonique dans des solutions de H_2SO_4 5 N à 100°

N° de l'épreuve	Durée du traitement heures	Teneur en soufre %	Teneur en Cl de la solution restée après le traitement mg/g échangeur séché	Capacité d'échange méq/g: sulfonique, calculée d'après la teneur en soufre	Capacité d'échange méq/g: totale, à $Ca(CH_3COO)_2$	Coefficient de gonflement g/g K_u	Degré d'oxydabilité mg O_2/g échangeur séché
Échangeur de cations en cycle H							
non traitée	—	11,38	—	3,59	4,56	2,41	—
5	0,5	10,30	10,75	3,21	2,88	2,35	350
8	3	10,23	13,22	3,19	2,95	2,21	452
7	8	9,50	13,22	2,96	3,27	1,70	556
6	15	9,08	13,22	2,84	2,94	2,00	562
Amberlite IR 120 en cycle H							
non traitée	—	15,95	—	4,98	4,42	1,68	—
9	0,5	14,81	—	4,63	4,40	1,68	91
12	3	—	—	—	4,39	1,60	176
11	8	15,68	—	4,90	4,41	1,64	128
10	15	15,16	—	4,74	4,42	1,69	128

La capacité totale se réduit de 4,56 méq/g à 2,88 méq/g au bout de 30 minutes, pour se maintenir ensuite approximativement constante à tous les intervalles jusqu'à 15 heures. L'Amberlite IR 120, pratiquement ne subit pas de modification dans la capacité d'échange.

La teneur en soufre, tant pour l'échangeur de cations polyène-sulfonique que pour l'Amberlite IR 120, se réduit faiblement en fonction de la durée du traitement à H_2SO_4.

Le coefficient de gonflement K_u n'est que très peu modifié ; il enregistre une faible réduction dans l'échangeur de cations polyène-sulfoniques de 2,41 g/g (la valeur avant le traitement) à 2,00 g/g approximativement au bout de 15 heures. Dans l'Amberlite IR 120, il n'y a pas de modification du coefficient de gonflement.

Le degré d'oxydabilité de l'échangeur de cations polyène-sulfoniques enregistre une augmentation de 350 mg O_2/g après 30 minutes, jusqu'à 560 mg O_2/g après 15 heures. Pour l'Amberlite IR 120, les valeurs extrêmes sont 91 mg O_2/g et 128 mg O_2/g.

Le comportement de l'échangeur de cations polyène-sulfonique en solution de $NaOH$ 5 N

Les expériences ont été effectuées en tubes scellés à 100° dans un intervalle de 0,5—15 heures. On a utilisé 10 ml de solution de NaOH 5 N.

En examinant les données présentées dans le tableau 2 on peut faire les constatations suivantes :

Tableau 2

Le comportement de l'échangeur de cations polyène-sulfonique dans des solutions de NaOH 5 N à 100°

N° de l'épreuve	Durée du traitement heures	Teneur en soufre %	Teneur en Cl de la solution restée après le traitement mg/g échangeur séché	Capacité d'échange méq/g sulfonique calculée d'après la teneur en soufre	Capacité d'échange méq/g totale à $Ca(CH_3COO)_2$	Coefficient de gonflement g/g K_u	Degré d'oxydabilité mg O_2/g échangeur séché
Échangeur de cations en cycle H							
non traitée	—	—	—	—	4,22	2,63	—
1	0,5	9,80	traces	3,06	3,30	3,71	5 650
4	3	9,23	„	2,88	3,35	3,78	5 778
3	8	8,36	„	2,61	3,33	3,77	7 817
2	15	8,53	„	2,66	3,43	3,72	7 880
Amberlite IR 120 en cycle H							
non traitée	—	15,95	—	4,98	4,42	1,68	—
13	0,5	15,38	—	4,80	4,40	1,66	92
16	3	15,38	—	4,80	4,37	1,65	128
15	8	15,14	—	4,73	4,40	1,65	203
14	15	16,30	—	5,09	4,35	1,64	459

La capacité totale d'échange de l'échangeur de cations polyène-sulfonique se réduit de 4,22 méq/g, valeur initiale, à 3,30 méq/g après 30 minutes de traitement, pour rester ensuite pratiquement constante pendant 15 heures, tandis que l'Amberlite IR 120 ne modifie nullement sa capacité d'échange durant tout l'intervalle du traitement.

La teneur en soufre de l'échangeur de cations polyène-sulfonique se réduit en fonction de la durée de traitement de 9,80 à 8,53% soufre, dans l'intervalle de 15 heures. Dans l'Amberlite IR 120, on ne remarque pas de perte de soufre à la suite du traitement à NaOH.

La variation, en fonction du temps, du coefficient de gonflement et du degré d'oxydabilité de l'échangeur de cations polyène-sulfonique indique que l'hydroxyde de sodium a une action assez forte. Ainsi, le coefficient de gonflement augmente de 2,63 à 3,71 g/g pendant l'intervalle d'une heure, pour devenir ensuite pratiquement constant pour les autres intervalles. Le degré d'oxydabilité s'accroît de 5650 mg O_2/g pendant une heure, à 7880 mg O_2/g pendant 15 heures.

L'Amberlite IR 120 ne modifie pas son coefficient de gonflement, bien que le degré d'oxydabilité augmente de 92 à 459 mg O_2/g.

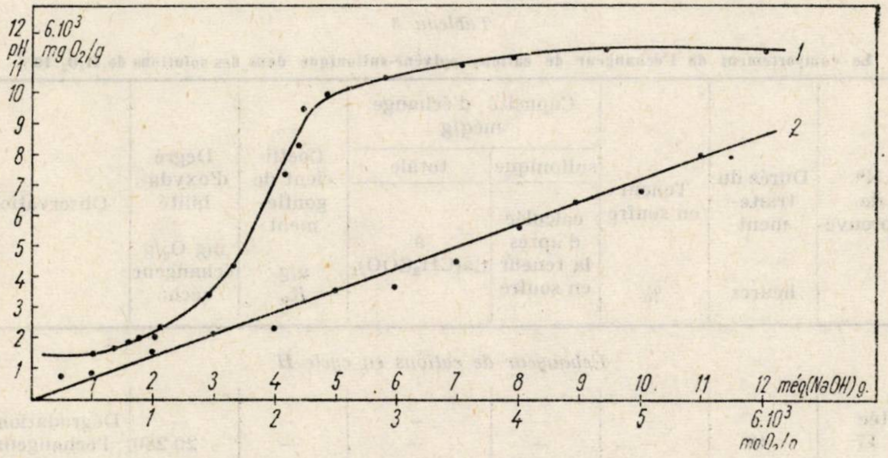


Fig. 2. — Variation du degré d'oxydabilité en fonction du pH pour l'échangeur polyène-sulfonique.

1. Variation du degré d'oxydabilité mg O_2/g en fonction du pH ; *2*. Variation du degré d'oxydabilité mg O_2/g en fonction de méq NaOH/g

Les résultats indiquent que la stabilité chimique de l'échangeur de cations polyène-sulfonique en solutions alcalines concentrées est assez faible, ce qui constitue un indice que dans les chaînes polyène-sulfoniques il y a des groupements chimiques — probablement cétoniques et aldéhydiques —, formés par l'action oxydante de l'acide chloresulfonique et qui sont sensibles aux alcalis.

Pour redonner plus clairement l'action des solutions alcalines sur l'échangeur de cations polyène-sulfonique, on a examiné le degré d'oxydabilité pour différentes valeurs de pH (fig. 2) dans le domaine 1—12.

La courbe de la variation du degré d'oxydabilité en fonction du pH, montre que, entre pH 2 et pH 7, l'accroissement de l'oxydabilité est relativement faible, pour atteindre des valeurs de 3000—5700 mg O_2/g après pH 7. L'allure générale de la courbe est quelque peu pareille à celle d'une courbe de titrage potentiométrique de l'échangeur de cations polyène-sulfonique.

Si l'on construit une courbe de la variation du degré d'oxydabilité en fonction de méq/g de NaOH des solutions où se trouve l'échangeur de cations, on obtient une droite qui passe par l'origine et indique une variation linéaire du degré d'oxydabilité en fonction de l'augmentation de la concentration des solutions alcalines.

Le comportement de l'échangeur de cations polyène-sulfonique en solution de H_2O_2 10%

Les expériences ont été faites à la température de 20—25° en tubes scellés dans un intervalle de 48 à 404 heures. On a utilisé 10 ml de solution 10% H_2O_2 (tableau 3).

Tableau 3

Le comportement de l'échangeur de cations polyène-sulfonique dans des solutions de H_2O_2 10%

N° de l'épreuve	Durée du traitement heures	Teneur en soufre %	Capacité d'échange méq/g		Coefficient de gonflement g/g K_u	Degré d'oxydabilité mg O_2/g échangeur séché	Observations
			sulfonique calculée d'après la teneur en soufre	totale à $Ca(CH_3COO)_2$			
Échangeur de cations en cycle H							
non traitée	—	—	—	—	—	—	
17	48	—	—	—	—	20 280	Dégradation de l'échangeur en proportion de 50%
18	96	—	—	—	—	127 390	Idem 80%
19	192	—	—	—	—	271 980	Dégradation totale de l'échangeur
20	404	—	—	—	—	591 820	Idem
Amberlite IR 120 en cycle H							
non traitée	—	15,95	4,98	4,42	1,68	—	
21	48	15,46	4,83	4,27	1,66	322	
22	96	15,66	4,89	4,29	1,74	372	
23	192	15,21	4,75	4,37	1,76	430	
24	404	15,81	4,94	4,41	1,75	794	

Pour ce qui est de l'échangeur de cations polyène-sulfonique, on observe, dès les premières heures de contact, une forte dégradation de l'échangeur. La solution de H_2O_2 prend une couleur brune foncée. Après 48 heures, plus de 50% de l'échangeur de cations est dégradé et solubilisé et, dans des intervalles dépassant 100 heures, l'échangeur de cations est complètement solubilisé avec la formation d'une solution brune foncée contenant des produits de dégradation à poids moléculaire réduit. Dans les solutions résultées, on a effectué des déterminations du degré d'oxydabilité qui indiquent des valeurs très élevées et en croissance accentuée en fonction du temps, de 20280 mg O_2/g à 48 heures jusqu'à 591820 mg O_2/g à 400 heures.

L'Amberlite IR 120, même après 404 heures de contact avec la solution de H_2O_2, ne présente pas de modifications des principales caractéristiques. On peut pourtant signaler un très léger accroissement du coefficient de gonflement ainsi que du degré d'oxydabilité. Dans ce dernier cas, l'accroissement ne dépasse pas de beaucoup le degré d'oxydabilité enregistré dans le traitement avec une solution alcaline.

Le comportement de l'échangeur de cations polyène-sulfonique pendant le traitement thermique en présence de l'eau à 180°C

Les expériences ont été effectuées à la température de 180° en tubes scellés, dans un intervalle de 6—36 heures.

Dans chaque tube, on a introduit 10 ml d'eau distillée.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.

La capacité totale d'échange de l'échangeur de cations polyène-sulfonique sous forme H se réduit après 6 heures de chauffage, de 4,56 méq/g (valeur initiale) jusqu'à 1,43 méq/g ; après 36 heures, la capacité d'échange est de 1,15 méq/g. Un comportement pareil a aussi la forme Na de l'échangeur de cations.

Par contre, l'Amberlite IR 120 maintient, après 6 heures, une capacité d'échange totale assez élevée — 3,30 méq/g —, pour se réduire considérablement, après 30 heures, à 0,02 méq/g.

On a fait des déterminations de soufre, tant pour l'échangeur de cations polyène-sulfonique sous forme H, que pour celui sous forme Na, mais elles ne sont pas concluantes, car, à la fin de la période de chauffage, on a observé des dépôts considérables de soufre colloïdal, surtout dans les épreuves des échangeurs de cations sous forme de H ; dans l'épreuve de 36 heures, on a signalé de petites lentilles de soufre. A l'ouverture des tubes scellés, on a constaté un fort dégagement de H_2S. Ces constatations indiquent, une fois de plus, l'existence, sur la chaîne macromoléculaire polyénique, de certains groupements réducteurs, probablement cétoniques ou aldéhydiques.

Le calcul de la capacité d'échange sulfonique d'après la teneur en soufre n'a pas été possible, car l'élimination du soufre colloïdal déposé sur les échangeurs présente des difficultés, ce qui empêche de déterminer avec précision le soufre chimiquement lié.

L'Amberlite IR 120 ne présente pas de dépôts de soufre colloïdal ou de dégagement de H_2S, mais, en observant la variation de la teneur en soufre d'après la durée de chauffage, on peut constater une réduction accentuée de celui-ci, ce qui prouve une forte désulfuration. Ce fait est confirmé par l'acidité élevée (H_2SO_4) des eaux qui ont servi à laver l'Amberlite IR 120 après le traitement, particulièrement dans les épreuves avec un traitement thermique de longue durée où la désulfuration est forte.

Les degrés d'oxydabilité sont relativment réduits et restent presque constants pour les épreuves d'échangeur de cations polyène-sulfonique,

Tableau 4

Le comportement de l'échangeur de cations polyène-sulfonique pendant le traitement thermique en présence de l'eau en tube scellé à 180°

N° de l'épreuve	Durée du traitement heures	Teneur en soufre %	Teneur en Cl de la solution restée après le traitement mg/g échangeur séché	Capacité d'échange méq/g		Coeff. de gonflement *Ku* g/g	Degré d'oxydabilité mgO_2/g échangeur séché	Acidité de la solution restée après le traitement méq/g échangeur séché	Observations
				sulfonique, calculée d'après la teneur en soufre	totale, expérimentale $(Ca(CH_3COO)_2)$				
				Échangeur de cations polyène-sulfonique en cycle de H					
non traitée	—	11,48	—	3,59	4,56	2,41	—	—	Dépôt de soufre colloïdal et dégagement de H_2S
25	6	—	48,30	—	1,43	1,67	350	5,55	
26	12	—	47,12	—	1,24	1,64	352	5,07	
27	18	—	45,33	—	1,22	1,55	370	5,14	
28	24	—	45,45	—	1,26	1,65	242	5,61	
29	30	—	58,19	—	1,03	1,57	372	5,58	
30	36	—	58,09	—	1,15	1,56	372	2,98	
				Échangeur de cations polyène-sulfonique en cycle de Na					
non traitée	—	—	—	—	4,22	2,63	—	—	Idem
31	6	8,45	52,66	—	1,84	1,82	400	5,66	
32	12	8,42	52,48	—	1,49	1,78	749	7,24	
33	18	8,55	45,45	—	2,13	2,14	547	4,10	
34	24	8,08	45,70	—	1,16	1,80	526	0,57	
35	30	7,15	48,67	—	1,28	1,83	540	0,70	
36	36	7,42	43,18	—	1,17	1,89	541	0,77	
				Amberlite IR 120 en cycle de H					
non traitée	—	15,95	—	4,98	4,42	1,68	—	—	La solution présente une odeur aromatique
37	6	10,75	—	3,36	3,30	1,93	515	4,48	
38	12	13,17	—	4,14	3,85	1,59	425	7,05	
39	18	11,70	—	3,70	3,45	1,60	445	7,20	
40	24	4,71	—	1,47	0,61	1,11	475	8,71	
41	30	3,06	—	0,95	0,024	1,04	565	9,54	
42	36	2,52	—	0,78	0,027	1,08	724	9,57	

tant sous forme de H que sous forme de Na. Pour l'Amberlite IR 120, on a enregistré des valeurs plus élevées que pour l'échangeur de cations polyène-sulfonique, valeurs qui ont une tendance d'accroissement plus faible en fonction du temps.

Les coefficients de gonflement se réduisent, tant pour l'échangeur de cations polyène-sulfonique sous forme H, que pour celui sous forme Na après les six premières heures de traitement ; ensuite, ils sont pratiquement indépendants de la durée de chauffage.

Le comportement de l'échangeur de cations polyène-sulfonique pendant le traitement thermique dans l'air à 180°C

Les expériences ont été effectuées à une température de 180°C. Les épreuves ont été pesées dans des fioles à bouchon rodé et ont été chauffées dans l'air dans une étuve électrique pendant 30 heures (v. tableau 5).

Tableau 5

Le comportement de l'échangeur de cations polyène-sulfonique pendant le traitement thermique à 180°

N° de l'épreuve	Durée du traitement heures	Teneur en soufre %	Capacité d'échange méq/g		Les pertes du poids %
			sulfonique calculée d'après la teneur en soufre	totale à $Ca(CH_3COO)_2$	
			Échangeur de cations en cycle H		
non traitée	—	11,48	3,59	4,56	—
43	6	3,58	1,12	0,91	38,07
44	—	—	—	1,18	36,42
45	18	3,57	1,11	1,52	38,60
46	24	3,14	0,98	1,59	38,89
47	30	2,93	0,915	1,87	40,92
			Échangeur de cations en cycle Na		
non traitée	—	—	—	4,22	—
53	6	10,55	3,29	2,26	11,43
54	12	—	—	2,32	11,48
55	18	10,34	3,23	2,03	13,02
56	24	9,80	3,06	1,66	14,09
57	30	9,80	3,06	1,03	15,74
			Amberlite IR 120 en cycle H		
non traitée	—	15,95	4,98	4,42	—
48	6	14,35	4,48	3,88	9,20
49	12	14,53	4,54	3,70	9,62
50	18	14,20	4,43	3,54	11,93
51	24	13,02	4,06	3,09	15,36
52	30	13,62	3,94	2,67	17,79

En observant la variation de la capacité totale d'échange de l'échangeur de cations polyène-sulfonique suivant la durée de chauffage, on constate une réduction brusque, même après les six premières heures, de 4,56 à 0,91 méq/g. Durant les six premières heures de chauffage, la teneur en soufre se réduit de 11,48 à 3,68 % ; par la suite, en même temps que le prolongement de la durée de chauffage, la réduction se produit dans une mesure plus petite. Cette forte réduction de la capacité totale d'échange est due problament à la réduction de la capacité d'échange sulfonique et notamment à la décomposition des groupements sulfoniques et leur transformation en soufre inactif.

A mesure que la durée de chauffage se prolonge, on observe un accroissement correspondant de la capacité totale d'échange jusqu'à 1,87 méq/g à une durée de 30 heures. Ce comportement indique que, grâce au traitement thermique dans l'air, en même temps que le processus de désulfuration, a lieu un processus d'oxydation, à la suite duquel le contenu en groupements COOH s'accroît.

Pour l'échangeur de cations sous forme Na, la réduction de la capacité totale d'échange est tout aussi brusque et elle s'accentue avec la durée de chauffage. La capacité totale d'échange se réduit de 4,22 méq/g, valeur initiale, à 2,26 méq/g, après 6 heures, et à 1,66 et 1,03 méq/g, après 24 heures, respectivement 30 heures.

L'Amberlite IR 120 sous forme H perd le soufre pendant les six premières heures, ensuite la capacité d'échange reste relativement constante.

La diminution du poids de l'échangeur de cations polyène-sulfonique atteint 38 —40 % pour l'échangeur sous forme H et augmente légèrement avec la durée de chauffage, tandis que, pour l'échangeur sous forme Na, la diminution est à peine de 11 —15 %, en fonction de la durée de chauffage.

L'Amberlite IR 120 présente des diminutions de poids de 9—17 %, c.-à-d. des diminutions pareilles à celles de l'échangeur de cations polyène-sulfonique sous forme Na.

CONCLUSIONS

Les courbes de titrage potentiométriques de l'échangeur de cations polyène-sulfonique confirment l'existence des groupements carboxyliques mis en évidence antérieurement par d'autres méthodes.

On a étudié la stabilité chimique des échangeurs de cations polyène-sulfoniques en solution H_2SO_4 5 N et NaOH 5 N, ainsi qu'en solution H_2O_2 et on a fait les constatations suivantes :

— Les échangeurs d'ions polyène-sulfoniques présentent une bonne stabilité en solution d'acide sulfurique. Leur stabilité se réduit en solution NaOH pour devenir entièrement solubles en solution H_2O_2 après 100 heures de contact. La stabilité a été appréciée, tant par les variations de la capacité d'échange en fonction de la durée de contact avec les réactifs, que par le degré d'oxydabilité de la solution après le traitement.

— Dans tous les cas on observe une réduction correspondante de la teneur en soufre qui va en s'accentuant avec la durée d'action de la solution de réactif.

— Le degré d'oxydabilité et, par conséquent, la solubilité, varient en raison directe avec la concentration de la solution de NaOH utilisée dans la réaction.

— Les coefficients de gonflement enregistrent une diminution pendant le traitement à une solution d'acide sulfurique, comme suite de certains processus de réticulation ; ils augmentent pendant le traitement à une solution d'hydroxyde de sodium, à cause du scindement des ponts de liaison ; mais ils restent constants en fonction de la durée du contact avec des solutions alcalines. Pendant le traitement à H_2O_2, l'accroissement du coefficient de gonflement est très fort durant les premières heures ; ensuite, l'échangeur de cations devient entièrement soluble.

— Pendant le chauffage dans l'eau à 180°, l'échangeur de cations polyène-sulfonique sous forme H et Na indique une réduction brusque de la capacité d'échange durant les 6 premières heures, pour ne plus varier par la suite ; dans les mêmes conditions, l'échangeur de cations polystyréniques perd petit à petit sa capacité d'échange, au point qu'après 36 heures, celle-ci devient pratiquement égale à 0.

— Pendant le traitement dans l'eau à 180° on a observé des dépôts de soufre colloïdal et dégagement de H_2S ce qui indique la présence de certains groupements réducteurs sur la chaîne macromoléculaire polyénique.

Pendant le traitement thermique dans l'air à 180°, on observe une réduction de la capacité d'échange après les 6 premières heures, réduction qui se maintient constante durant le reste de temps jusqu'à 36 heures. Les diminutions du poids sont plus considérables pour les échangeurs de cations sous forme H et moins considérables pour ceux sous forme de Na.

Revue Roumaine de Chimie, 10, p. 559–570 (1965)

POLYÉLECTROLYTES À BASE DE POLYMÈRES VINYLE-ALIPHATIQUES. V

LA STRUCTURE DES ÉCHANGEURS DE CATIONS POLYÈNE-SULFONIQUES À BASE DE CHLORURE DE POLYVINYLE

MIHAI DIMA, IOAN SCONDAC, GHEORGHE V. COTRUŢ,
ADRIAN CARPOV et IGNAT POINESCU

Académie de la R.P.R., Filiale de Jassy
Institut de Chimie « Petru Poni »
Laboratoire de la chimie physique des polyélectrolytes

Reçu le 9 novembre 1964

Comme suite des réactions chimiques qui ont lieu pendant l'action de l'acide chloresulfonique sur le chlorure de polyvinyle (déhydrochloruration intra- et intermoléculaire, oxydations, sulfonation, dégradation caténaire, réticulation et regroupement caténaire), des données expérimentales sur les produits gazeux ainsi que sur les échangeurs de cations résultés de la réaction, on présente dans ce travail la structure probable de ces échangeurs de cations en indiquant aussi les types des unités structurales. On a calculé ensuite le nombre de ces unités et on a établi leur dépendance des conditions de synthèse.

I. INTRODUCTION

Dans quelques travaux antérieurs, [1–4] on a étudié l'influence des conditions de la synthèse des échangeurs de cations polyène-sulfoniques à base de chlorure de polyvinyle (CPV), l'influence du mode de polymérisation et du poids moléculaire du CPV sur certaines caractéristiques, par exemple les capacités d'échange sulfonique et carboxylique, le coefficient de gonflement, la résistance thermique, chimique et mécanique.

Dans ce travail, nous tâchons d'établir les unités structurales plus importantes qui composent la structure des échangeurs de cations polyène-sulfoniques à base de CPV et aussi la dépendance du nombre de ces unités des conditions de synthèse. A cette fin, nous présentons premièrement les réactions qui ont lieu pendant l'action de l'acide chloresulfonique sur le CPV rendu soluble par le dichlore-éthane (DCE) et dont résultent ces unités structurales.

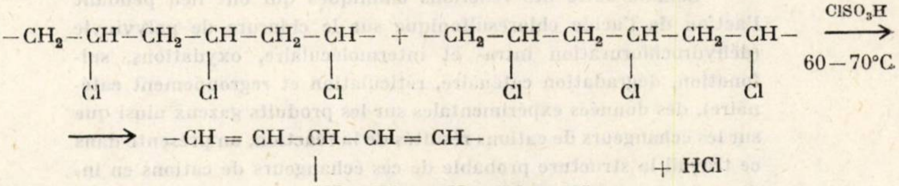
II. CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES ET DISCUSSIONS

1. — *Les réactions chimiques de l'acide chloresulfonique sur le chlorure de polyvinyle*

1.1. *Réactions de déhydrochloruration.* Il est bien connu que, sous l'action de la chaleur, de la lumière ou des radiations, le CPV subit un processus de dégradation comme conséquence des réactions de déhydrochloruration et d'oxydation, avec la formation d'un polymère insoluble.[5−13]

Pendant l'action de l'acide chloresulfonique (ACS) sur le CPV, le processus de déhydrochloruration s'effectue avec une vitesse beaucoup plus grande à une température de 60−70° c.-à-d. à une température d'approximativement 100° plus basse que celle de la déhydrochloruration thermique.[1−3, 14]

La déhydrochloruration a lieu même à la température de 40°, mais avec une vitesse plus réduite. Mais comme, dans le processus de déhydrochloruration — oxydation — sulfonation du CPV sous l'action de l'acide chloresulfonique, on n'a jamais observé le passage à la phase insoluble (réticulée) par l'intermédiaire d'une phase soluble (non réticulée) même à la concentration de 1 % CPV dans DCE, il s'ensuit que presque simultanément avec la déhydrochloruration intracaténaire a lieu la déhydrochloruration intercaténaire conformément à la réaction globale :



$$-CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}- + -CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}- \xrightarrow[60-70^\circ C]{ClSO_3H}$$

$$(1) \qquad \longrightarrow -CH=CH-\underset{-CH-CH=CH-CH=CH-}{\underset{|}{CH}}-CH=CH- \; + HCl$$

---

[1] M. Dima, I. Scondac, Ig. Poinescu, A. Carpov et Gh. V. Cotruţ, *Studii şi Cercetări Şti., Chim. Fil. Iaşi,* **15**. 233 (1963).

[2] Ig. Poinescu, I. Scondac et M. Dima, *Studii şi Cercetări Şti., Chim. Fil. Iaşi,* **15**, 255 (1963).

[3] I. Scondac, Ig. Poinescu et M. Dima, *Studii şi Cercetări Şti., Chim. Fil. Iaşi,* **15**, 265 (1963).

[4] A. Carpov, Ig. Poinescu, Gh. V. Cotruţ, I. Scondac, Fl. Popescu et M. Dima, *Rev. roumaine Chim.*, **10**, 545 (1965).

[5] A. E. Newkirk, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 2467 (1946).

[6] M. Imoto et T. Otsu, *J. Chem. Soc. Japan. Ind. Eng. Sect.*, **54**, 771 (1951).

[7] I. B. Gilbert et J. J. Kipling, *J. Inst. Fuel*, **41**, 249 (1962).

[8] R. R. Stromberg, S. Straus et G. B. Achhammer, *J. Polymer Sci.*, **35**, 355 (1952).

[9] J. E. Arlman, *J. Polymer Sci.*, **12**, 543 (1954) ; **12**, 547 (1954).

[10] R. H. D. Barton et E. K. Howlett, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 155.

[11] W. V. Fuchs et D. Louis, *Makromol. Chem.*, **22**, 1 (1957).

[12] E. D. Winkler, *J. Polymer Sci.*, **35**, 3 (1959).

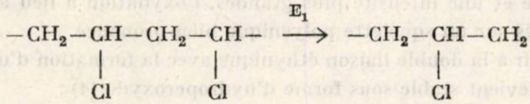
[13] J. Štěpek et B. Doležal, *Chem. listy*, **57**, 818 (1963).

[14] A. A. Vasiliev et A. A. Vanseidt, *Zhur. priklad. khim.*, **32**, 150 (1959).

Nos résultats expérimentaux – qui d'ailleurs sont en concordance avec ceux de Wolkober[16] ont montré que l'apparition de la réticulation (le gel) a lieu au commencement du processus de déhydrochloruration à un contenu de chlore d'approximativement 53 %. Cela signifie que la déhydrochloruration intercaténaire (1) se produit dans une plus grande mesure sur un produit partiellement réticulé et que la déhydrochloruration intra- et intercaténaire a lieu presque simultanément.

En ce qui concerne le mécanisme de la réaction de déhydrochloruration du CPV, les données expérimentales obtenues montrent que ces réactions se produisent de la même manière que dans le cas de la déhydrochloruration thermique, photochimique ou sous l'action des radiations[8, 13, 16], c'est-à-dire suivant un mécanisme radicalique dans lequel :

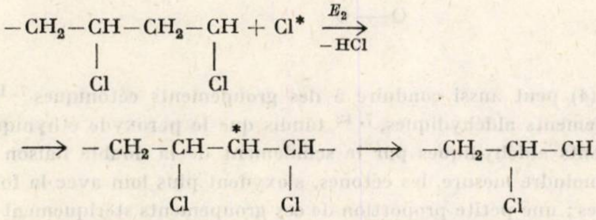
– *L'initiation* de la réaction à chaîne, qui a lieu par le scindement de la liaison C–Cl avec la formation d'un radical de Cl* et d'un macroradical R*, est :

(2) 

$$-CH_2-\underset{\substack{|\\ Cl}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\ Cl}}{CH}- \xrightarrow{E_1} -CH_2-\underset{\substack{|\\ Cl}}{CH}-CH_2-\overset{*}{CH}- + Cl^*$$

Ayant constaté, dans le cas de l'action de l'acide chloresulfonique sur le CPV que la réaction de déhydrochloruration a lieu à une température d'approximativement 100° plus basse que celle de la réaction thermique et que la vitesse de réaction croît considérablement avec la quantité d'acide chloresulfonique[3] on peut supposer que l'acide chloresulfonique détermine une diminution de l'énergie d'activation E_1 nécessaire pour scinder la liaison C–Cl dans une plus grande mesure que dans le cas de la dégradation thermique du CPV, c.-à-d. $E_{1_{ACS}} < E_1$ thermique.

– *La propagation* de la réaction à chaîne de déhydrochloruration, sous l'action de l'ACS, a lieu probablement d'après un mécanisme analogue à celui thermique[8, 11, 12] :

(3) 

$$-CH_2-\underset{\substack{|\\ Cl}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\ Cl}}{CH} + Cl^* \xrightarrow[-HCl]{E_2}$$

$$\longrightarrow -CH_2-\underset{\substack{|\\ Cl}}{CH}-\overset{*}{CH}-\underset{\substack{|\\ Cl}}{CH}- \longrightarrow -CH_2-\underset{\substack{|\\ Cl}}{CH}-CH{=}CH- + Cl^*$$

Les réactions de propagation continuent d'après le même mécanisme avec la formation d'un nombre considérable de doubles liaisons conjuguées, c.-à-d. d'un squelette plus ou moins polyénique.

En nous référant à l'énergie E_2, on peut considérer qu'elle est du même ordre de grandeur que celui des réactions thermiques[8] c.-à-d.

$$E_{2\,\mathrm{ACS}} \simeq E_{2\,\mathrm{thermique}} \simeq 5\ \mathrm{kcal}.$$

– *L'interruption* des réactions radicaliques peut être schématisée de la même manière que pour les réactions thermiques.

---

[15] C. W. MARWEL, G. D. JONES, T. W. MASTIN et G. L. SCHERTZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 2356 (1942).

[16] Z. WOLKOBER, *J. Polymer Sci.*, **58**, 1311 (1962).

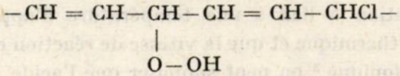
1.2. *Réaction d'oxydation.* Une importante caractéristique de l'action de l'ACS sur le CPV est constituée aussi par les réactions d'oxydation, l'oxygène étant fourni par la décomposition même de l'ACS.

Les données expérimentales [1, 3] ont montré que le degré d'oxydation, mis en évidence par la quantité de SO_2 formée pendant l'action de l'ACS sur le CPV ainsi que par la quantité de groupements carboxyliques créés sur les polymères, est d'autant plus élevé que la concentration en ACS du mélange de la réaction est plus élevée et que l'oxydation a lieu pendant toute la durée du processus, mais avec une certaine préséance vers la fin de celui-ci.

Contrairement à l'opinion de Winkler, [12] qui propose, pour la déhydrochloruration thermique oxydative du CPV en présence de l'oxygène, un mécanisme radicalique dans lequel la formation des groupements aldéhydiques et cétoniques a lieu sur un squelette très proche de celui du CPV, dans le cas de l'action de l'ACS sur le CPV, où le processus de déhydrochloruration a lieu avec une vitesse et une intensité plus grandes, l'oxydation a lieu aussi d'après un mécanisme radicalique, mais sur un squelette polyénique bien prononcé.

L'oxygène peut réagir à la double liaison éthynique avec la formation d'un intermédiaire biradicalique, qui ensuite devient stable sous forme d'hydroperoxyde (4) :

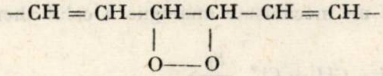
(4)



$$-CH=CH-\underset{\underset{\displaystyle O-OH}{|}}{CH}-CH=CH-CHCl-$$

ou bien il peut conduire — dans une proportion plus réduite — à des groupements peroxyéthyniques (5)

(5)



$$-CH=CH-\underset{\underset{\displaystyle O}{|}}{CH}-\underset{\underset{\displaystyle O}{|}}{CH}-CH=CH-$$

L'hydroperoxyde (4) peut aussi conduire à des groupements cétoniques [7, 12] ou, par scindement, à des groupements aldéhydiques, [7, 12] tandis que le peroxyde éthynique (5) peut conduire à des groupements aldéhydiques par le scindement de la double liaison C—C. Les aldéhydes, et, dans une moindre mesure, les cétones, s'oxydent plus loin avec la formation de groupements carboxyliques ; une petite proportion de ces groupements stériquement accessibles peuvent devenir anhydres à cause de l'excès d'ACS.

1.3. *Des réactions de dégradation caténaire,* par l'action de l'ACS sur le CPV avec formation de fragments à faible poids moléculaire, ont lieu par le scindement de C—C des hydroperoxydes, des peroxydes éthyniques, des cétones [12] et, dans une moindre mesure, par un disproportionnement caténaire. Les réactions de dégradation caténaire dépendent du poids moléculaire, du mode de polymérisation du CPV et de l'initiateur utilisé. [2, 8]

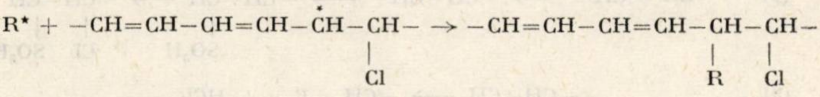
1.4. *Des réactions de regroupement caténaire* c.-à-d. des réactions de recombinaison réticulaire, dans le cas de l'action de l'ACS sur la CPV, peuvent être analogues à celles indiquées par la littérature sur la dégradation thermique de la CPV. [12, 13, 18, 19] Celles-ci peuvent avoir

---

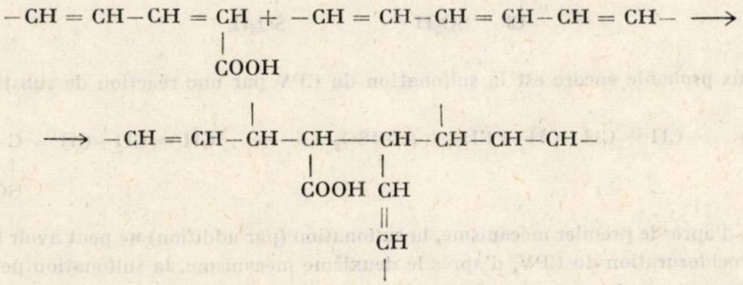
[17] L. Scharbrough, W. L. Keller et P. W. Rizzo, *Modern Plastics*, **29**, 111 (1952).

[18] K. Vesly, *Chem. listy*, **46**, 701 (1952).

lieu par : la déhydrochloruration intercaténaire,[20] la combinaison des fragments radicaliques (6) [18] et la copolymérisation des fragments polyéniques (7) [19] :

(6)


$$R^{*} + -CH=CH-CH=CH-\overset{\bullet}{C}H-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}- \rightarrow -CH=CH-CH=CH-\underset{R}{\underset{|}{CH}}-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-$$

(7)


$$-CH=CH-CH=\underset{COOH}{\underset{|}{CH}} + -CH=CH-CH=CH-CH=CH- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow -CH=CH-\overset{|}{CH}-\underset{COOH}{\underset{|}{CH}}-\!\!-\underset{\underset{\underset{|}{CH}}{\|}}{\underset{CH}{\underset{|}{CH}}}-\overset{|}{CH}-CH-CH-$$

Selon notre opinion, au commencement du processus de déhydrochloruration, quand le produit passe dans la phase de gel, la réticulation a lieu par réactions intercaténaires (1) et les ramifications, ainsi que les réticulations (6) et (7), se produisent ultérieurement, après l'apparition d'un squelette polyénique plus prononcé.

1.5. *Réactions de sulfonation.* Les données expérimentales ont montré que le contenu maximum en soufre des échangeurs de cations polyène-sulfoniques est d'approximativement 10–11 % S, ce qui correspond à 25,3–27,8 % groupements sulfoniques. La cinétique de la sulfonation a indiqué que la plupart des groupements sulfoniques se forment dans les premières 15–20 minutes de la réaction c.-à-d. dans la période où les processus de déhydrochloruration et d'oxydation sont au maximum. [3] Par une resulfonation à l'ACS, le contenu des groupements sulfoniques n'a plus subi une augmentation visible ; par contre, le contenu en groupements carboxyliques a augmenté considérablement.

En procédant à la sulfonation des polymères avec un nombre plus grand d'unités éthyniques, obtenus par la déhydrochloruration du CPV en présence du KOH en milieu de cellosolve, d'après la méthode de Marwel [15] (produit à 41,2 % Cl) ou en présence du $AlCl_3$ (produit à 35,4 % Cl), nous avons trouvé que le degré de sulfonation et d'oxydation est un peu plus réduit, à savoir : 3,22 méch./g capacité d'échange sulfonique et 4,52 méch./g capacité d'échange totale — pour le polymère déhydrochloruré au $AlCl_3$; 2,91 méch./g capacité d'échange sulfonique et 3,88 méch./g capacité d'échange totale — pour le polymère déhydrochloruré au KOH.

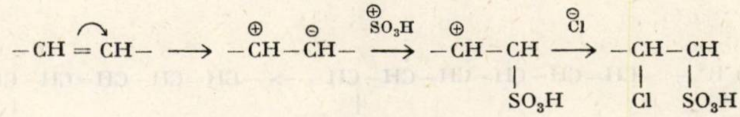
En outre, le produit obtenu ne se présente plus sous la forme de pièces compactes, mais comme une poudre.

Le mécanisme de la sulfonation du CPV peut avoir lieu par l'addition de l'acide chloresulfonique aux unités éthyniques avec formation de l'acide β-halogène-vinyle-sulfonique (8) qui ensuite, par scindement de l'acide chlorhydrique, conduit à l'acide éthyne-sulfonique stable (9) :

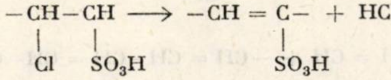
---

[19] D. Drusedow et C. F. Gibbs, *Modern Plastics*, **130**, 13 (1953).

[20] H. Staudinger et Z. Schneider, *Ann.*, **541**, 187 (1939).

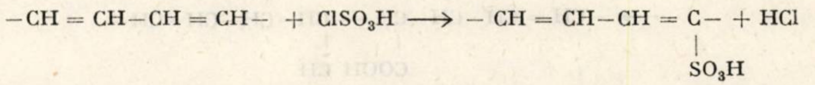
(8) 

$$-\overset{\frown}{\mathrm{CH}=\mathrm{CH}}- \longrightarrow -\overset{\oplus}{\mathrm{CH}}-\overset{\ominus}{\mathrm{CH}}- \xrightarrow{\overset{\oplus}{\mathrm{SO_3H}}} -\overset{\oplus}{\mathrm{CH}}-\underset{\mathrm{SO_3H}}{\underset{|}{\mathrm{CH}}} \xrightarrow{\overset{\ominus}{\mathrm{Cl}}} -\underset{\mathrm{Cl}}{\underset{|}{\mathrm{CH}}}-\underset{\mathrm{SO_3H}}{\underset{|}{\mathrm{CH}}}$$

(9) 

$$-\underset{\mathrm{Cl}}{\underset{|}{\mathrm{CH}}}-\underset{\mathrm{SO_3H}}{\underset{|}{\mathrm{CH}}} \longrightarrow -\mathrm{CH}=\underset{\mathrm{SO_3H}}{\underset{|}{\mathrm{C}}}- + \mathrm{HCl}$$

Plus probable encore est la sulfonation du CPV par une réaction de substitution (10) :

(10) 

$$-\mathrm{CH}=\mathrm{CH}-\mathrm{CH}=\mathrm{CH}- + \mathrm{ClSO_3H} \longrightarrow -\mathrm{CH}=\mathrm{CH}-\mathrm{CH}=\underset{\mathrm{SO_3H}}{\underset{|}{\mathrm{C}}}- + \mathrm{HCl}$$

Si, d'après le premier mécanisme, la sulfonation (par addition) ne peut avoir lieu qu'après la déhydrochloruration du CPV, d'après le deuxième mécanisme, la sulfonation peut avoir lieu dès le commencement sur un squelette à une structure prédominante de CPV.

1.6. *Le caractère radicalique des réactions.*

On a rappelé antérieurement que, dans le cas de l'action de l'ACS sur le CPV, les réactions de déhydrochloruration, d'oxydation, de dégradation et regroupement caténaire, ont lieu d'après un mécanisme radicalique analogue à celui de la dégradation thermique.

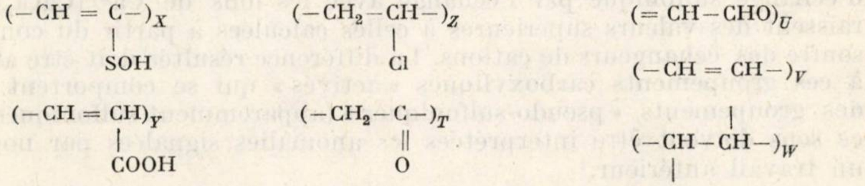
A l'appui de ce mécanisme, plaident quelques données expérimentales. Quoique l'action de l'ACS sur le CPV ait lieu très énergiquement même à la température de 60—70° (la réaction s'achève approximativement dans 30 minutes), si l'on fait passer un courant d'oxydes d'azote, les réactions de déhydrochloruration et d'oxydation sont pratiquement interrompues si longue que soit la durée. Cela s'explique par le fait que les oxydes d'azote, et notamment le NO, produisent une action d'inhibition — d'accepteurs de radicaux —, ce qui conduit à l'interruption de tout le processus de propagation des réactions radicaliques. D'ailleurs, les données expérimentales de Wolkober[16] se rapportant à l'inhibition de la réaction de déhydrochloruration et de sulfonation du CPV sous l'action de l'acide sulfurique ou de l'oléum en présence de 5 — 15% d'acide nitrique, doivent être considérées sous le même aspect, de l'inhibition des réactions radicaliques de déhydrochloruration et d'oxydation du CPV.

Une autre preuve expérimentale qui plaide pour le mécanisme radicalique proposé par nous —dans le cas de l'action de l'ACS sur le CPV—, est constituée par le fait que, si l'on travaille à la température de 40—50° en solution de 3% de CPV dans DCE, l'apparition du gel a lieu après quelques dizaines d'heures et, en présence des rayons U.V., le gel apparaît au bout de quelques heures seulement.

2. — *La structure des échangeurs de cations polyène-sulfoniques*

En partant de ce que nous venons d'exposer ci-dessus, on peut affirmer que la synthèse des échangeurs de cations polyène-sulfoniques à base de CPV a lieu dans un processus complet de réaction de déhydrochloruration intra- et intercaténaire, d'oxydation, sulfonation, dégradation et regroupement caténaire.

En tenant compte de toutes ces réactions ainsi que des résultats expérimentaux antérieurs, la structure des échangeurs de cations polyène-sulfoniques à base de CPV proposée par nous, peut être présentée avec une approximation suffisante par les unités structurales plus importantes du type :



$$(-CH=\underset{\underset{SOH}{|}}{C}-)_X \qquad (-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-)_Z \qquad (=CH-CHO)_U$$

$$(-CH=\underset{\underset{COOH}{|}}{CH})_Y \qquad (-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-)_T \qquad (-CH=CH-)_V \quad (-\overset{|}{CH}-\underset{|}{CH}-)_W$$

où X, Y, Z,.... représentent le nombre des unités structurales rapporté à 100 unités (% mols).

Il est évident que la structure des échangeurs de cations polyène-sulfoniques à base de CPV est plus complexe que celle indiquée par nous au moyen de ces unités structurales. En outre, il faut tenir compte que ces unités structurales, par leurs multiples possibilités de distribution sur le squelette polymérique, font que ces échangeurs de cations soient considérés comme des produits avec un grand dispersement chimique. Ce qui plus est, grâce aux réactions de dégradation et de regroupement caténaire, les échangeurs de cations polyène-sulfoniques ont une structure fortement ramifiée par rapport à la structure linéaire initiale du CPV.

Malgré ce grand dispersement chimique et caténaire, un fait est à savoir : dans la plus grande partie, les groupements ionogènes sulfoniques et carboxyliques sont greffés sur un squelette polyénique.

Le squelette polyénique, de par sa structure même, est plus « rigide » que ne l'est un squelette non saturé à cause des doubles liaisons dépourvues de mobilité. Les groupements ionogènes du squelette polyénique peuvent créer une isomérie « cis-trans », dans laquelle ces groupements soient coplanements avec la double liaison éthynique.

Il est communément connu que les groupements cis-carboxyliques ont des constantes de dissociation de la première échelle plus élevées que les groupements trans-carboxyliques correspondants. De plus, l'influence réciproque entre les groupements ionogènes sulfoniques et carboxyliques, ainsi que celle entre ces groupements ionogènes et les autres groupements acidifiants, est dans le cas des échangeurs de cations polyène-sulfoniques très forte, grâce aux possibilités de transfert de l'effet acidifiant par les électrons π du squelette polyénique (effet vinylogique) sur une distance plus grande. Dans ce cas, le squelette polyénique contribue beaucoup au comportement des groupements ionogènes dans l'échange d'ions.

De cette manière, on peut expliquer le fait qu'une partie des groupements carboxyliques des échangeurs de cations polyène-sulfoniques se comportent dans l'échange de cations de même que les groupements sulfoniques — ce sont des groupements carboxyliques activés —, tandis que le reste des groupements carboxyliques ont un comportement normal.

Les données expérimentales confirment ce point de vue dans ce sens que les groupements carboxyliques « activés » se comportent dans l'échange de cations d'une solution d'électrolytes forts ($CaCl_2$) de même que les groupements ionogéniques sulfoniques.[1-3] Ce mode de comportement a fait qu'à la détermination par voie ordinaire [21] de la capacité d'échange sulfonique par l'échange avec les ions de $Ca^{2+}(CaCl_2)$, apparaissent des valeurs supérieures à celles calculées à partir du contenu en soufre des échangeurs de cations. La différence résultée doit être attribuée à ces groupements carboxyliques « activés » qui se comportent comme des groupements « pseudo-sulfoniques » (apparemment sulfoniques). Dans ce sens doivent être interprétées les anomalies signalées par nous dans un travail antérieur.[1]

Nous soulignons le fait que l'existence dans les échangeurs de cations polyène-sulfoniques à base de CPV de ces groupements carboxyliques, ainsi que leur comportement différent dans l'échange de cations, ont été signalés et expliqués pour la première fois dans nos travaux concernant les échangeurs de cations de ce type. [1-3] La littérature, en général, ne mentionne d'ailleurs pas, dans le processus d'échange d'ions, cette anomalie de certains groupements carboxyliques qui se comportent pareillement aux groupements sulfoniques.

Une activation similaire — cette fois sur les groupements HO-phénoliques — a été rencontrée chez les échangeurs de cations formaldéhyde-ortho-phénol-sulfoniques, dans lesquels quelques-uns des groupements HO-phénoliques se comportent dans l'échange de cations de la même manière que les groupements sulfoniques.[22] L'effet d'activation des groupements HO-phénoliques est dû au groupement ortho-sulfonique qui transmet son influence par l'intermédiaire des électrons π présents dans les doubles liaisons aromatiques.

3. — *La méthode de calcul du nombre des unités structurales*

Le calcul du nombre des unités structurales X, Y, Z, T, U, V, W, etc. des échangeurs de cations polyène-sulfoniques à base de CPV a été effectué par une méthode généralisée par nous antérieurement.[23, 24] Des sept types d'unités structurales proposés par nous pour les échangeurs de cations polyène-sulfoniques, il y en a qui sont isomères : T avec U et V avec W ; par conséquent, les unités isomères seront calculées comme somme.

Les unités X ont été calculées du contenu en soufre, les unités Y de la capacité d'échange carboxylique réelle, les unités Z du contenu en chlore, les unités $T + U$ du contenu en oxygène correspondant à ces groupements et les unités $V + W$ comme différence. On a utilisé les équations particulières pour le cas présent, ayant les formes suivantes :

---

[21] M. Dima et M. Mavrodin, *Studii și Cercetări Şti., Chim. Fil. Iași*, **10**, 55 (1959).

[22] D. Isăcescu, S. Păunescu et Gh. Furnică, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **5**, 655 (1957).

[23] I. Scondac et M. Dima, *Studii și Cercetări Şti., Chim. Fil. Iași*, **13**, 205 (1962).

[24] I. Scondac et M. Dima, *Studii și Cercetări Şti., Chim. Fil. Iași*, **13**, 217 (1962).

(1) $g_X + g_Y + g_Z + g_T + g_U + g_V + g_W = 100$

où :

(2) $g_X = n_X \cdot M_X$

(3) $g_Y = n_Y \cdot M_Y$

(4) $g_Z = n_Z \cdot M_Z$

(5) $g_T + g_U = n_T \cdot M_T + n_U \cdot M_U = (n_T + n_U) \cdot M_T$ (étant donné que $M_T = M_U$)

(6) $g_V + g_W = n_V \cdot M_V + n_W \cdot M_W = (n_V + n_W) \cdot M_V$ (étant donné que $M_V = M_W$)

et :

(7) $n_X = \%\ \mathrm{S}/32$

(8) $n_Y = K_{\mathrm{COOH}}^{\text{réelle}}/10$

(9) $n_Z = \%\ \mathrm{Cl}/35{,}5$

(10) $n_T + n_U = \%\ \mathrm{O}/16 - (3\, n_X + 2\, n_Y)$

(11) $n_V + n_W = [100 - (g_X + g_Y + g_Z + g_T + g_U)]/M_V$

et :

(12) $X = 100 \cdot n_X / K$

(13) $Y = 100 \cdot n_Y / K$

(14) $Z = 100 \cdot n_Z / K$

(15) $T + U = 100\, (n_T + n_U)/K$

(16) $V + W = 100\, (n_V + n_W)/K$

dans lesquelles :

$$K = n_X + n_Y + n_Z + n_T + n_U + n_V + n_W$$

On calcule les termes $n_X, n_Y, n_Z, n_T + n_U$ à l'aide des équations (7–10), ensuite les termes g_X, g_Y, g_Z, $g_T + g_U$ à l'aide des équations (2–5) ; les termes $g_V + g_W$ de l'équation (1) et les termes $n_V + n_W$ de l'équation (11). Les valeurs $n_X \ldots n_W$, ainsi calculées, sont introduites dans les équations (12–16), d'où résulte le nombre des unités structurales X, Y, Z, $T + U$, $V + W$ contenu par 100 unités structurales (% moles). On a donné des exemples de calcul numérique dans des travaux antérieurs.[23–25]

---

[25] M. Dima, I. Scondac et I. Petrariu, *Studii şi Cercetări Şti., Chim. Fil. Iaşi*, **13**, 67 (1962).

4. — *L'influence des conditions de synthèse sur la structure des échangeurs de cations polyène-sulfoniques à base de CPV*

Nous présentons ci-dessous l'influence des conditions de synthèse sur les unités structurales X, Y, Z, $T + U$, $V + W$ des échangeurs de cations polyène-sulfoniques.

4.1. *Les unités structurales X*. Le nombre de ces unités, qui contiennent le groupement ionogène sulfonique, dépend des conditions de sulfonation dans le processus complexe des réactions de l'ACS sur le CPV.

Les réactions de sulfonation ont lieu, dès le début, sur un produit partiellement déhydrochloruré, oxydé et réticulé. Les réactions ont lieu en phase hétérogène ; c'est pourquoi, l'action de l'ACS devient en quelque sorte difficile et limitée. Le degré de sulfonation, respectivement le contenu en soufre et le nombre des unités structurales X, s'accroît avec la quantité d'ACS et avec la durée de son action mais, à partir d'un certain stade, à mesure que les réactions de réticulation avancent, les réactions de sulfonation se développent avec une vitesse plus réduite.

L'augmentation de la quantité de DCE détermine une réduction de la vitesse de tout ce complexe de réactions, celle de sulfonation y comprise, à cause de la diminution de la concentration de l'ACS dans le système de réaction. [3]

Le poids moléculaire initial du CPV influence tout le complexe de réactions de l'ACS sur le CPV, dans le sens que toutes les réactions du système se produisent avec une vitesse plus grande quand le poids moléculaire est plus faible. À une durée de réaction suffisamment grande (60 minutes), on arrive approximativement à un même degré de sulfonation[2] même si le poids moléculaire du CPV a été plus grand (130000), car les réactions de dégradation fragmentent les chaînes macromoléculaires.

En fonction des conditions de la synthèse, le nombre des unités structurales ionogènes sulfoniques X varient dans des limites 7—18 unités (% moles).

4.2. *Les unités structurales Y*. Le nombre des unités Y, qui contiennent le groupement ionogène carboxylique, dépend aussi des conditions d'oxydation dans le processus complexe des réactions de l'ACS sur le CPV. La formation des groupements carboxyliques est conditionnée par la formation d'un nombre suffisamment grand de groupements aldéhydiques et cétoniques, dont une partie sont oxydés ultérieurement dans des groupements carboxyliques.

Le degré d'oxydation, respectivement la capacité d'échange carboxylique réelle et le nombre d'unités structurales Y s'accroît avec l'augmentation de la quantité d'ACS du système de réaction, avec la durée et la température et diminue avec l'augmentation de la quantité de DCE. [1–3]

Une particularité des réactions de l'ACS sur le CPV est constituée justement par leur forte tendance à l'oxydation, à la dégradation et au regroupement caténaire du squelette polyénique. Un nombre restreint d'unités carboxyliques peuvent se trouver greffées sur la catène du squelette polyénique, le reste se trouvant vers la fin de la catène macromoléculaire.

En fonction des conditions de synthèse, le nombre des unités carboxyliques Y varie dans les limites 5 — 26 unités (% moles).

4.3. *Les unités structurales Z*. Le nombre des unités structurales Z, qui contiennent l'unité chlorovinylique, dépend des conditions de déhydrochloruration intra- et intercaténaire (1, 2) dans le processus complexe de la réaction de l'ACS sur le PCV.

La déhydrochloruration intra- et intercaténaire a lieu presque simultanément, mais avec une préférence pour la déhydrochloruration intracaténaire. Les réactions de déhydrochloruration se produisent avec des vitesses très grandes [3] et, pendant une durée d'approximativement 15 minutes, le conteau en chlore diminue de 56,7% environ à 5,8%; la diminution ultérieure du contenu en chlore devient pratiquement insignifiante. [1, 2] L'augmentation de la quantité d'ACS dans le système de la réaction détermine l'accroissement de la vitesse et du degré de déhydrochloruration. [1-3] Le dichloréthane ou tout autre solvant inerte à l'action de l'ACS (tétrachloréthylène, tétrachloracétylène, etc.) en produisant un fort gonflement du CPV — ou bien une solution quand la quantité de solvant est plus grande —, permet la diffusion de l'ACS à l'intérieur des catènes des macromolécules et, par conséquent, l'activation du processus de déhydrochloruration. De la sorte, les échangeurs de cations obtenus par Vasiliev et Vanseidt, [14] par la sulfonation du CPV avec de l'ACS en l'absence du DCE, ont un contenu plus élevé en chlore (11 à 27) que n'en ont les échangeurs de cations synthétisés en présence du DCE (3 — — 6% Cl) [1] à un même degré de sulfonation. La déhydrochloruration a lieu avec une vitesse qui est en raison inverse avec le poids moléculaire du CPV.

Suivant les conditions de synthèse, le nombre des unités Z se réduit de 100 unités jusqu'à 7 unités (% moles).

4.4. *Les unités structurales cétoniques T et aldéhydiques U*, calculées comme somme, dépendent des conditions d'oxydation. La dépendance des réactions d'oxydation des conditions de synthèse a été discutée d'une manière plus détaillée à l'occasion de l'étude sur les unités Y.

En fonction des conditions de synthèse, le nombre des unités structurales $T + U$ est de 7 à 29 unités (% moles).

4.5. *Les unités structurales V + W*. Les unités structurales éthyniques V proviennent des réactions de déhydrochloruration intracaténaire (1) tandis que les unités W proviennent des réactions de réticulation. Quant à la réaction de déhydrochloruration en fonction des conditions de la synthèse, elle a été discutée à l'occasion de l'étude sur les unités Z.

Si l'on considère la valeur moindre du coefficient de gonflement gravimétrique K_{UG} des échangeurs de cations polyène-sulfoniques, on peut affirmer qu'au processus de réticulation participe un nombre suffisamment grand d'unités réticulantes *W*.

En fonction des conditions de la synthèse, le nombre des unités structurales éthyniques est de 24 à 52 unités (% moles).

Dans le tableau 1, on indique la variation du nombre des unités structurales des échangeurs de cations polyène-sulfoniques en fonction de la quantité d'acide chloresulfonique.

Tableau 1

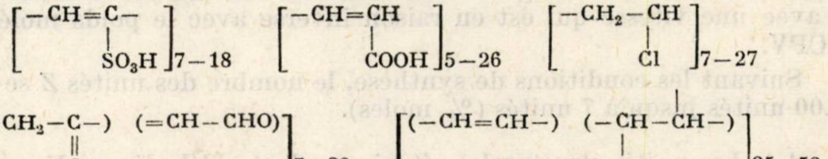
La variation du nombre des unités structurales des échangeurs de cations en fonction de la quantité d'acide chloresulfonique

Le rapport CPV : DCE : ACS	Nombre des unités structurales				% moles
	X	*Y*	*Z*	*T + U*	*V + W*
1	2	3	4	5	6
1 : 2 : 2	7,55	5,70	27,00	7,14	52,60
1 : 2 : 4	12,26	15,23	9,62	28,90	33,98
1 : 2 : 5	14,71	18,19	8,49	27,76	30,77
1 : 2 : 6	16,10	22,81	7,44	23,73	29,90
1 : 2 : 8	18,07	22,42	7,11	23,65	24,74

5. — *La représentation schématique de la structure*

En fonction des conditions de la synthèse, les valeurs numériques des unités structurales des échangeurs de cations polyène-sulfoniques varient dans les limites $X = 7-18$; $Y = 5-26$; $Z = 7-27$; $T + U = 7-29$; $V + W = 24-52$.

Une représentation schématique de la structure des échangeurs de cations polyène-sulfoniques à base de CPV peut être présentée sous la forme :



$$\left[-CH=\underset{SO_3H}{\underset{|}{C}}-\right]_{7-18}\quad\left[-CH=\underset{COOH}{\underset{|}{CH}}\right]_{5-26}\quad\left[-CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}\right]_{7-27}$$

$$\left[(-CH_2-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-)\ (=CH-CHO)\right]_{7-29}\quad\left[(-CH=CH-)\ (-\underset{|}{CH}-\overset{|}{CH}-)\right]_{25-52}$$

III. — CONCLUSIONS

1. — On a établi que l'action de l'acide chloresulfonique sur le CPV se produit par des réactions de déhydrochloruration intra- et intercaténaires, d'oxydation, de dégradation et de regroupement caténaire.

2. — On a indiqué les mécanismes des réactions et on a discuté le rôle de chacune dans le processus de formation des échangeurs de cations polyène-sulfoniques.

3. — On a proposé une structure des échangeurs de cations polyène-sulfoniques et on a établi la dépendance de celle-ci des conditions de synthèse.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 571–580 (1965)

ÜBER DIE STABILITÄT DER SILBERCYANOKOMPLEXE

J. ZSAKÓ und E. PETRI

Aus der Chemischen Fakultät der Universität Babeş-Bolyai, Cluj

Eingegangen am 7. November 1964

Wir haben aus den potentiometrischen Kurven, die wir beim Titrieren von Kaliumcyanidlösungen mit Silbernitratlösung erhielten, einige Konstanten ausgerechnet. Für das Löslichkeitsprodukt des Salzes Ag $[Ag(CN)_2]$ haben wir den Wert $F = 4{,}5.10^{-12}$ erhalten. Für die erste stufenweise Bildungskonstante kann man keinen sicheren Wert erhalten. Aus unseren Messungen folgt aber, daß $\beta_1 < 4.10^9$ sein muß. Bei der Berechnung der anderen Stabilitätskonstanten haben wir die Unanwendbarkeit der Methode von Leden festgestellt, auch falls die Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt wurden. Unter Anwendung von Silléns „Letagrop"-Verfahren, haben wir für die Stabilitätskonstante der Komplexionen $Ag(CN)_2^-$ bzw. $Ag(CN)_3^{2-}$ folgende Werte erhalten: $\beta_2 = 7{,}1.10^{20}$ und $\beta_3 = 6{,}4.10^{21}$.

Die Silbercyanokomplexe sind schon lange bekannt und ihre Bildung und Stabilität wurde in zahlreichen Arbeiten untersucht. Wie bekannt, bildet das Silberion mit Cyanidionen ein sehr stabiles Anion $[Ag(CN)_2]^-$. Das Silbersalz dieses Anions ist schwerlöslich in Wasser. Dieses Anion bildet in einem Überschuß von Cyanidionen das komplexe Anion $[Ag(CN)_3]^{2-}$ und in der Fachliteratur gibt es Angaben auch über die Existenz des Anions $[Ag(CN)_4]^{3-}$.[1, 2] Was die Stabilität dieser Komplexionen betrifft, sind die Angaben aus der Fachliteratur nicht einstimmig. Die entsprechenden Angaben sind in Tabelle 1 eingetragen, wo auch das Löslichkeitsprodukt des Silbersalzes Ag $[Ag(CN)_2]$ wiedergegeben ist.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, stimmen die von verschiedenen Verfassern gefundenen Werte des Löslichkeitsproduktes überein, doch schwanken die Angaben über die Beständigkeit der Komplexionen in weiten Grenzen.

Wir versuchten, die Stabilitätskonstanten der sich bildenden Komplexionen mittels Elektrodenpotentialmessungen zu bestimmen. Zu diesem Zweck haben wir Kaliumcyanidlösungen mit Silbernitratlösungen,

---

[1] J. Brigando, *Compt. rend.*, **214**, 908 (1942).

[2] L. H. Jones und R. A. Penneman, *J. Chem. Phys.*, **22**, 965 (1954).

Tabelle 1

Stabilitätskonstanten der Silbercyankomplexe und Löslichkeitsprodukt des Salzes Ag [Ag(CN)$_2$]

Bedeutung der Konstante	Wert der Konstante	Temperatur °C	Quellenwerk
$\beta_2 = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+][CN^-]^2}$	$2{,}6 . 10^{18}$	25	3
	$5{,}6 . 10^{18}$	—	4
	$7 . 10^{19}$	25	3
	$2{,}7 . 10^{20}$	—	5
	$5 . 10^{20}$	18	6
	$6{,}3 . 10^{20}$	—	7,8
	$1{,}2 . 10^{21}$	—	9
	$2{,}5 . 10^{21}$	15	10
$\beta_3 = \frac{[Ag(CN)_3^{2-}]}{[Ag^+][CN^-]^3}$	$4 . 10^{21}$	—	11
	$9{,}6 . 10^{21}$	—	5
	$1 . 10^{22}$	—	9
$P = [Ag^+][Ag(CN)_2^-]$	$2{,}25 . 10^{-12}$	20	12
	$3{,}99 . 10^{-12}$	—	7
	$5{,}0 . 10^{-12}$	25	13
	$5{,}0 . 10^{-12}$	18	6,7
	$5{,}1 . 10^{-12}$	15	10
	$5{,}8 . 10^{-12}$	—	5

unter Benützung einer Indikatorelektrode aus Silber, potentiometrisch titriert.

Bei diesen Titrationen wurden zwei, von der Arbeitsweise abhängige Typen von Titrationskurven verfolgt. Wenn man die Titrierlösung in kleinen Mengen zugibt und nach Homogenisation der Lösung bis zur Potentialstabilisation wartet, erhält man dreistufige Kurven vom Typus I (Abb. 1) mit Potentialsprüngen bei folgenden Molverhältnissen : CN/Ag = 2,5 ; 2 und 1. Bei ständigem Rühren der Lösung während der Titration erhält man Kurven vom Typus II (Abb. 1) mit nur zwei Potentialsprüngen bei den Molverhältnissen CN/Ag = 2 und 1. Die beiden Kurven unterscheiden sich nur in einem engen Bereich, nämlich zwischen den Molverhältnissen 2 und 2,5.

Wir trachteten zu erfahren, welche der zwei Kurven dem Gleichgewicht entspricht. Zu diesem Zweck haben wir in einer Lösung, in der

---

[3] M. Randall und J. O. Halford, *J. Amer. Chem. Soc.*, **52,** 178 (1930).

[4] W. M. Latimer, „The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions". New York, 1956.

[5] A. M. Azzam und I. A. Shimi, *Z. anorg. Chem.*, **321**, 284 (1963).

[6] R. Gaugin, *Ann. Chim. (France)*, **4**, 832 (1949).

[7] R. Gaugin, *J. Chim. phys.*, **42**, 28 (1945).

[8] H. Euler, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **36**, 2878 (1903).

[9] G. Bodländer und W. Eberlein, *Z. anorg. Chem.*, **39**, 197 (1904).

[10] H. T. S. Britton und E. V. Dodd, *J. Chem. Soc.*, **1932**, 1940.

[11] E. Ferrel, J. M. Ridgion und H. L. Riley, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 1121.

[12] W. Böttger, *Z. phys. Chem.*, **46**, 521 (1903).

[13] R. Lucas, *Z. anorg. Chem.*, **41**, 193 (1904).

das Molverhältnis CN/Ag = 2,3 war, das Elektrodenpotential als Funktion der Zeit, unter abwechselndem Rühren und Stehenlassen der Lösung, gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen kann man in Abbildung 2 sehen. Die punktierten Teile der Kurve entsprechen der Unterbrechung

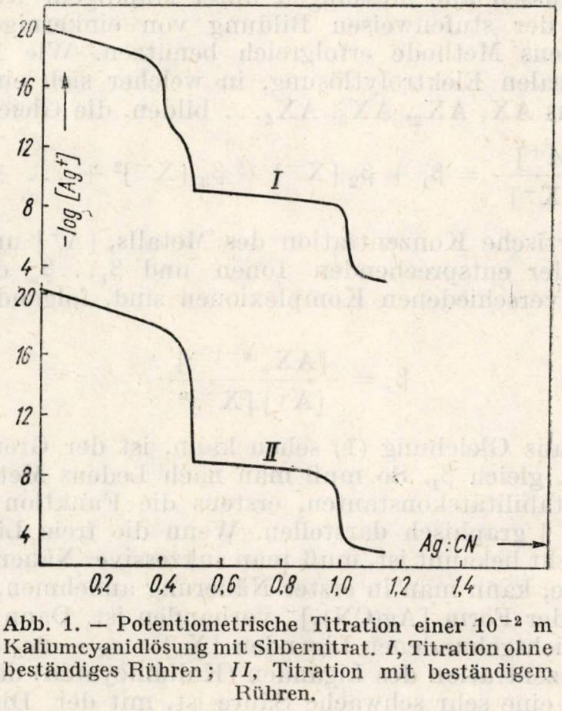


Abb. 1. — Potentiometrische Titration einer 10^{-2} m Kaliumcyanidlösung mit Silbernitrat. *I*, Titration ohne beständiges Rühren ; *II*, Titration mit beständigem Rühren.

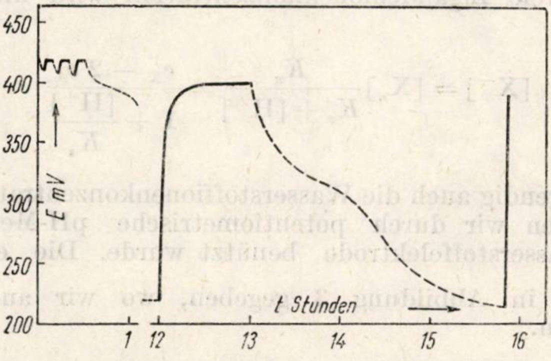


Abb. 2. — Zeitabhängige Elektrodenpotentialänderung beim Verhältnis CN/Ag = 2,3. —— beständiges Rühren ; - - - - ohne Rühren.

des Rührens. Wie ersichtlich, stellt sich in kurzer Zeit, während des Rührens, ein konstanter Potentialwert ein. Nach der Unterbrechung des Rührens beginnt bald eine stetige und langsame Veränderung des Potentials, die stundenlang dauert. Auf Grund dieser Messungen kann man annehmen, daß Kurve II den Gleichgewichtsverhältnissen entspricht und folglich, müssen alle Messungen unter ständigem Rühren erfolgen.

Im Falle der stufenweisen Bildung von einkernigen Komplexen kann man Ledens Methode erfolgreich benützen. Wie Leden zeigte [14] gilt in einer idealen Elektrolytlösung, in welcher sich einkernige Komplexe vom Typus AX, AX_2, AX_3, AX_4... bilden, die Gleichung

$$F_1 = \frac{c_A - [A^+]}{[A^+].[X^-]} = \beta_1 + \beta_2 [X^-] + \beta_3 [X^-]^2 + \ldots + \beta_n [X^-]^{n-1} \quad (1)$$

wo c_A die analytische Konzentration des Metalls, $[A^+]$ und $[X^-]$ — die Konzentration der entsprechenden Ionen und $\beta_1 \ldots \beta_n$ die Stabilitätskonstanten der verschiedenen Komplexionen sind, folgendem Ausdrucke entsprechend :

$$\beta_n = \frac{[AX_n^{(n-1)-}]}{[A^+]\,[X^-]^n}. \quad (2)$$

Wie man aus Gleichung (1) sehen kann, ist der Grenzwert von F_1, wenn $[X^-] \rightarrow 0$, gleich β_1. So muß man nach Ledens Methode, zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten, erstens die Funktion F_1 in Abhängigkeit von $[X^-]$ graphisch darstellen. Wenn die freie Ligandenkonzentration $[X^-]$ nicht bekannt ist, muß man sukzessive Näherungen machen. In unserem Falle, kann man in erster Näherung annehmen, daß die ganze Silbermenge in der Form $[Ag(CN)_2]^-$ vorhanden ist. Dann wird die Konzentration des nichtgebundenen Liganden $[X_n] = c_X - 2c_A$ sein, wo c_X die analytische Konzentration des Liganden (Kaliumcyanid) darstellt. Da der Cyanwasserstoff eine sehr schwache Säure ist, mit der Dissoziationskonstante $K_s = 4{,}79.10^{-10}$, [15] findet in unseren Lösungen eine Hydrolyse statt und die freie Ligandenionenkonzentration wird kleiner als $[X_n]$ sein, nämlich [16]

$$[X^-] = [X_n] \frac{K_s}{K_s + [H^+]} = \frac{c_X - 2\,c_A}{1 + \frac{[H^+]}{K_s}} \quad (3)$$

Es ist notwendig auch die Wasserstoffionenkonzentration zu bestimmen. Dies haben wir durch potentiometrische pH-Messung erreicht, wobei eine Wasserstoffelektrode benützt wurde. Die experimentellen Ergebnisse sind in Abbildung 3 gegeben, wo wir auch $\left(1 + \frac{[H^+]}{K_s}\right)$ dargestellt haben.

---

[14] I. Leden, *Z. phys. Chem.*, **188 A**, 160 (1941).

[15] „Sprawochnik Khimika", Moskau-Leningrad, Bd. III, 1952, S. 495.

[16] I. Zsakó, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **9**, 67 (1958).

Mit Hilfe der so erhaltenen $[X^-]$-Werte kann man $F_1-[X]$-Kurven konstruieren und mittels graphischer Extrapolation β_1 erhalten. Nach dem kann man die Funktion

$$F_2=\frac{F_1-\beta_1}{[X^-]}$$

in Abhängigkeit von $[X^-]$ darstellen, und wie aus (1) erfolgt, wird der Grenzwert von F_2 wenn $[X^-]\to 0$, gleich β_2 sein. So können wir alle Stabilitätskonstanten erhalten.

Wir titrierten 0,01 m Kaliumcyanidlösungen mit Silbernitrat und aus den potentiometrischen Titrationskurven haben wir die Silberionkonzentrationen berechnet. Mit Hilfe der erhaltenen Werte haben wir F_1 in verschiedenen Punkten der Titrationskurven ausgerechnet und die $F_1-[X^-]$-Kurven konstruiert. Durch graphische Extrapolation kann man für β_1 nur negative Werte erhalten, das heißt, daß die Stabilitätskonstante β_1 mit einigen Größenordnungen kleiner als die Funktion F_1 sein muß und ihre graphische Bestimmung unmöglich ist. Wir haben nachher die Funktion F_2 berechnet und graphisch in Abhängigkeit von $[X^-]$ dargestellt. In diesem Falle ist eine lineare Extrapolation möglich, denn außer dem ersten und dem letzten, liegen alle Punkte auf derselben Geraden. Der erhaltene Wert von β_2 betrug $5{,}75.10^{20}$. Mit diesem Werte kann man die Funktion F_3 und durch Extrapolation dieser Funktion den Wert β_3 erhalten. So erhielten wir $\beta_3 = 2{,}81.10^{22}$.

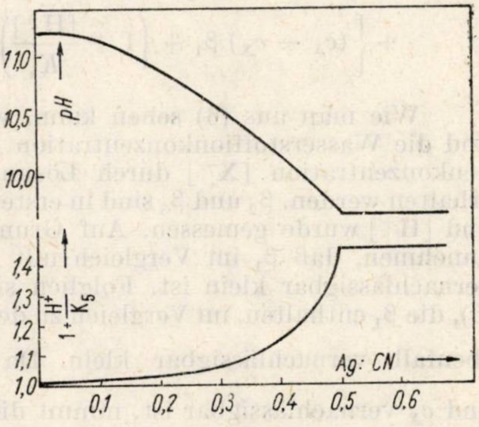


Abb. 3. – Die Veränderung von p_H und der Größe $(1+\frac{[H^+]}{K_s})$ bei Titration des Kaliumcyanids mit Silbernitrat.

Mit Hilfe der, in erster Näherung derart erhaltenen Werte ist es möglich bessere Näherungen zu berechnen. Darum müssen wir die freie Ligandenkonzentration aus den Stabilitätskonstanten berechnen. Für die Berechnung der freien Ligandenkonzentration stehen uns folgende Gleichungen zur Verfügung:

$$\beta_1=\frac{[AX]}{[A^+]\,[X^-]};\;\; \beta_2=\frac{[AX_2^-]}{[A^+]\,[X^-]^2};\;\; \beta_3=\frac{[AX_3^{2-}]}{[A^+]\,[X^-]^3};\;\; K_s=\frac{[H^+]\,[X^-]}{[HX]}$$

$$c_A=[A^+]+[AX]+[AX_2^-]+[AX_3^{2-}]$$

$$c_X=[X^-]+[HX]+[AX]+2\,[AX_2^-]+3[AX_3^{2-}]$$

Aus diesen können folgende Gleichungen abgeleitet werden:

$$c_A = [A^+] + \beta_1[A^+][X^-] + \beta_2[A^+][X^-]^2 + \beta_3[A^+][X^-]^3 \quad (4)$$

$$c_X = \left(1 + \frac{[H^+]}{K_s}\right)[X^-] + \beta_1[A^+][X^-] + 2\beta_2[A^+][X^-]^2 + 3\beta_3[A^+][X^-]^3 \quad (5)$$

Durch Ausscheidung von $[A^+]$ folgt

$$\begin{aligned}&\left(1 + \frac{[H^+]}{K_s}\right)\beta_3[X^-]^4 + \left\{(3c_A - c_X)\,\beta_3 + \left(1 + \frac{[H^+]}{K_s}\right)\beta_2\right\}[X^-]^3 + \\ &+ \left\{(2c_A - c_X)\,\beta_2 + \left(1 + \frac{[H^+]}{K_s}\right)\beta_1\right\}[X^-]^2 + \quad (6)\\ &+ \left\{(c_A - c_X)\,\beta_1 + \left(1 + \frac{[H^+]}{K_s}\right)\right\}[X^-] - c_X = 0\end{aligned}$$

Wie man aus (6) sehen kann, wenn die Konstanten β_1, β_2, β_3, K_s und die Wasserstoffionkonzentration $[H^+]$ bekannt sind, kann die Ligandenkonzentration $[X^-]$ durch Lösung einer Gleichung vierter Ordnung erhalten werden. β_2 und β_3 sind in erster Näherung bekannt, $K_s = 4{,}79 . 10^{-10}$ und $[H^+]$ wurde gemessen. Auf Grund der Titrierungskurven kann man annehmen, daß β_1 im Vergleich mit den anderen Stabilitätskonstanten vernachlässigbar klein ist. Folglich sind auch alle Glieder der Gleichung (6), die β_1 enthalten, im Vergleich zu den anderen Gliedern dieser Gleichung, ebenfalls vernachlässigbar klein. Da praktisch auch $\left(1 + \frac{[H^+]}{K_s}\right)[X^-]$ und c_X vernachlässigbar ist, nimmt die Gleichung (6) folgende Form auf:

$$\begin{aligned}&\left(1 + \frac{[H^+]}{K_s}\right)\beta_3[X^-]^2 + \left\{(3\,c_A - c_X)\,\beta_3 + \left(1 + \frac{[H^+]}{K_s}\right)\beta_2\right\}[X^-] + \\ &+ (2c_A - c_X)\,\beta_2 = 0 \quad (7)\end{aligned}$$

Durch Lösung der Gleichung (7) für jeden Punkt der Titrierungskurve, erhalten wir neue Angaben für die Konzentrationen $[X^-]$. Mit diesen Konzentrationswerten haben wir die graphische Darstellungen wiederholt, und als zweite Näherung folgende Konstanten erhalten:

$$\beta_2 = 8{,}3 . 10^{20}\,;\ \beta_3 = 0$$

Wir sind nun vom neuem zu unserer ersten Annahme zurückgekehrt, die besagt, daß sich nur das Komplex $[Ag(CN)_2]^-$ bildet. Die Gleichung (7) verwandelt sich in Gleichung (3) und die dritte Näherung der Konstanten ist der ersten, die vierte der zweiten identisch. Um aus diesem „circulus viciosus" herauszukommen, dachten wir an die Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten.

Wenn wir die thermodynamischen Stabilitätskonstanten einführen, statt der Gleichungen (4), (5) und (6), erhalten wir folgende Gleichungen:

$$c_A = f_1^{-1} a_A + \beta_1 a_A a_X + f_1^{-1} \beta_2 a_A a_X^2 + f_2^{-1} \beta_3 a_A a_X^3 \tag{8}$$

$$c_X = \left(f_1^{-1} + \frac{a_H}{K_s}\right) a_X + \beta_1 a_A a_X + 2 f_1^{-1} \beta_2 a_A a_X^2 + 3 f_2^{-1} \beta_3 a_A a_X^3 \tag{9}$$

$$f_2^{-1}\left(f_1^{-1} + \frac{a_H}{K_s}\right) \beta_3 a_X^4 + \left\{f_2^{-1}(3c_A - c_X)\beta_3 + f_1^{-1}\left(f_1^{-1} + \frac{a_H}{K_s}\right)\beta_2\right\} a_X^3 +$$

$$+ \left\{f_1^{-1}(2c_A - c_X)\beta_2 + \left(f_1^{-1} + \frac{a_H}{K_s}\right)\beta_1\right\} a_X^2 +$$

$$+ \left\{(c_A - c_X)\beta_1 + f_1^{-1}\left(f_1^{-1} + \frac{a_H}{K_s}\right)\right\} a_X - f_1^{-1} c_X = 0 \tag{10}$$

wo a_A, a_X und a_H die Aktivität der Ionen Ag^+, CN^- bzw. H^+, und f_1 und f_2 die Aktivitätskoeffizienten der ein- bzw. zweiwertigen Ionen sind. Wir haben hier angenommen, daß wir im Gültigkeitsbereich der Debye-Hückelschen Theorie arbeiten, was annähernd zutrifft. Die Aktivitätskoeffizienten hängen dann nur von der Ionenladung ab und der Aktivitätskoeffizient eines neutralen Moleküls ist $f_0 = 1$. Die Aktivitätskoeffizienten der Ionen können wir auf dem Grund der bekannten Debye-Hückelschen Formel

$$\log f_i = -\frac{1{,}826 . 10^6}{(DT)^{3/2}} z_i^2 \sqrt{J} \tag{11}$$

berechnen, wo D die dielektrische Konstante des Lösungsmittels, T die Temperatur, z_i die Ionenladung und J die Ionenstärke ist.

Aus der Gleichung (8) folgt, daß

$$F_1 = \frac{c_A - f_1^{-1} a_A}{a_A a_X} = \beta_1 + f_1^{-1} \beta_2 a_X + f_2^{-1} \beta_3 a_X^2$$

$$F_2 = \frac{F_1 - \beta_1}{a_X} = f_1^{-1} \beta_2 + f_2^{-1} \beta_3 a_X \tag{12}$$

und

$$F_3 = \frac{F_2 - f_1^{-1} \beta_2}{a_X} = f_2^{-1} \beta_3$$

Wie ersichtlich, ist Ledens Verfahren auch für nichtideale Fälle anwendbar. Wir haben diese Abart des Verfahrens zu denselben Titrationskurven benutzt.

In erster Näherung haben wir angenommen, daß die gesamte Silbermenge in der Form $Ag(CN)_2^-$ vorhanden ist, und so wurden die Ionenstärke und die Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe der Gl. (11) ausgerechnet. Die erhaltenen Werte haben wir für die Berechnung der Ligandenaktivität

a_X benützt, auf Grund der Gl. (10), in der Hypothese, daß $\beta_3 = \beta_1 = 0$ und β_2 groß ist. In diesem Falle folgt aus (10)

$$a_X = \frac{c_X - 2c_A}{f_1^{-1} + \frac{a_H}{K_s}}.$$

Die erhaltenen a_X-Werte benützten wir für die Ausrechnung der Funktionen F_1, F_2, F_3. Die graphische Darstellung dieser Funktionen gab folgende Werte für die Stabilitätskonstanten :

$$\beta_1 = 0\,;\ \beta_2 = 5{,}5.10^{20}\,;\ \beta_3 = 4{,}5.10^{22}$$

Die zweite Näherung (Ionenstärke, Aktivitätskoeffizienten und Ligandenionenaktivität wurden mit Hilfe der in erster Näherung erhaltenen Konstanten berechnet) ergab für die Konstanten

$$\beta_1 = 0\,;\ \beta_2 = 10{,}9.10^{20}\,;\ \beta_3 = 0$$

So sind wir wieder in ein ,,circulus viciosus'' gelangt.

Es folgt daraus, daß Ledens Verfahren zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Silbercyanidkomplexe nicht geeignet ist. Sie hat uns jedoch gezeigt, daß in unseren Lösungen nur zwei Komplexionen vorhanden sind, nämlich $Ag(CN)_2^-$ und $Ag(CN)_3^{2-}$. Was die Existenz und Stabilität des neutralen AgCN-Moleküls betrifft, kann man auf Grund unserer Titrierkurven einige Folgerungen machen. Aus dem großen Potentialsprunge beim Verhältnis Ag/CN = 1/2 folgt, daß AgCN viel unbeständiger als $Ag(CN)_2^-$ sein muß. Die Schwerlöslichkeit des Salzes $Ag[Ag(CN)_2]$ macht es unmöglich die Stabilität aus der Größe des Sprunges zu berechnen. Wenn sich dieses Salz nicht niederschlug, war der Sprung größer. Ein solcher Sprung, wie er beobachtet wurde, entspricht einer Stabilitätskonstante von 4.10^9. Es folgt, daß die Stabilitätskonstante des Moleküls AgCN (wenn es überhaupt existiert) unbedingt

$$\beta_1 = \frac{a_{AX}}{a_A\, a_X} < 4{,}10^9$$

sein muß (wo a_{AX} die Aktivität der AgCN-Moleküle ist).

Für die Bestimmung der anderen zwei Konstanten β_2 und β_3 haben wir letztes mal Silléns ,,Letagrop''-Verfahren benutzt.[17] Wir haben den Konstanten β_2 und β_3 verschiedene Werte beigemessen. Mit Hilfe der Gl. (10) haben wir a_X für 10 Punkte der Titrationskurve ausgerechnet. Nachdem haben wir aus (8) den a_A-Wert für diese Punkte berechnet ($a_{A_{\text{theor}}}$). Wir haben dann die Abweichung

$$U = \Sigma\,(\log a_{A_{\text{exp}}} - \log a_{A_{\text{theor}}})^2$$

---

[17] L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, **1962**, 159.

berechnet, wo $a_{A_{\exp}}$ die gemessene Silberionenaktivität ist. Durch systematische Änderung der beiden Konstanten haben wir ein Konstantenpaar gesucht, mit welchem für U ein Minimalwert erhalten wird. Wir haben im ganzen 65 Punkte der Oberfläche $U = U(\beta_2, \beta_3)$ ausgerechnet und derart das Minimum der Oberfläche bestimmt.

Mit Hilfe dieses Verfahrens haben wir für die thermodynamischen Stabilitätskonstanten der Komplexionen $[Ag(CN)_2]^-$ und $[Ag(CN)_3]^{2-}$ folgende Werte erhalten:

$$\beta_2 = 7{,}1.10^{20} \text{ und } \beta_3 = 6{,}4.10^{21}$$

Aus diesen Werten ergibt sich für die dritte stufenweise Bildungskonstante der Wert:

$$K_3 = \frac{a_{AX_3}}{a_{AX_2} a_X} = 8{,}8$$

Dieser Wert stimmt gut mit dem von Bodländer, [9] aus potentiometrischen Titrationen erhaltenen Wert $K_3 = 7{,}7$, und mit dem, von Jones und Penneman, auf IR spektrophotometrischen Wege, [2] erhaltenen Wert $K_3 = 9{,}3$ überein, steht aber im Wiederspruch zu Azzam und Shimis Angaben, [5] denn diese Verfasser erhielten einen viel größeren Wert, nämlich $K_3 = 36$.

Aus den Elektrodenpotentialen, die wir während der Niederschlagsbildung gemessen haben, berechneten wir das Löslichkeitsprodukt des schwerlöslichen Salzes $Ag[Ag(CN)_2]$. Der aus 10 verschiedenen Punkten der Titrierkurve so erhaltene Mittelwert

$$P = a_A a_{AX_2} = 4{,}5.10^{-12}$$

war, in guter Übereinstimmung mit Literaturangaben (siehe Tabelle 1). Unser Wert ist ein wenig kleiner als der von Lucas, [13] Gaugin, [6, 7] Britton und Dodd, [10] bzw. Azzam und Shimi [5] gefundene, aber das ist zu erwarten, da wir auch die Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt haben.

EXPERIMENTELLER TEIL

Während der Messungen wurde die Temperatur auf 20,5±0,5° konstant gehalten. Die Lösungen haben wir aus chemisch reinen Reagenzien hergestellt, die Faktoren haben wir im Falle der Silbernitratlösungen elektrogravimetrisch, bei Kaliumcyanidlösungen durch potentiometrische Titrationen bestimmt.

Wir haben 0,01 m KCN-Lösungen mit 0,2 m $AgNO_3$-Lösungen titriert und bei allen Rechnungen die Volumenänderung berücksichtigt.

Bei den EMK-Messungen haben wir Silberdraht-, bzw. gesättigte Kalomelelektrode benutzt. Reproduzierbare Werte konnten nur dann erhalten werden, wenn bei jeder Titration die Oberfläche der Silberelektrode erneut wurde. Das geschah indem die Silberelektrode für 2 Minuten in konzentrierte Salpetersäure getaucht wurde, um die Oberfläche zu reinigen. Nach

Waschen mit destilliertem Wasser wurde sie 10 Minuten lang in ein Cyanidbad mit einer Stromdichte von 10 mA/cm^2 versilbert. Die versilberte Elektrode wurde in eine 0,2 n Salzsäurelösung als Anode getaucht, und gegen Platinkatode 1 Minute lang mit derselben Stromdichte elektrolysiert, nachher in 0,2 n Schwefelsäurelösung gegen Platinanode als Katode gebunden und eine halbe Stunde bei derselben Stromdichte mit Wasserstoff reduziert. Die auf diese Weise bereiteten Elektroden haben wir, nach sorgfältigem Waschen, 24 Stunden lang, in eine verdünnte Silbernitratlösung, kurzgeschlossen, stehen lassen.

Für das beständige Rühren der Lösungen haben wir einen Gasstrom benutzt. Als inertes Gas benutzten wir mit Aktivkohle gereinigtes, und mit alkalischer Pyrogallollösung und verdünnter Silbernitratlösung gewaschenes Erdgas.

ARTICLES À PARAÎTRE DANS LE PROCHAIN NUMÉRO

FLORICA BĂRBULESCU, GABRIELA MINCU-DIACONESCU et D. ISĂCESCU, Etudes dans le domaine du furfurol. XXXIV. La constante de dissociation de l'alcool furfurique déterminée par des mesures conductométriques.

I. G. MURGULESCU, D. A. ISĂCESCU, E. TOMUŞ and FLORENTINA TOMUŞ, Studies on furfural. XXXII. The effect of temperature on the resinification of acetone-furfural monomers.

D. A. ISĂCESCU and INGRID REBEDEA, Studies on furfural. XXXIII. The rate of formation of mono- and difurfurylidenacetone during the synthesis of "FA monomer".

I. V. NICOLESCU, ANTOANETA SUCEVEANU et CRISTIANA FORDEA, Le mécanisme de formation du complexe π ($PdCl_2$-éthylène) pendant l'oxydation de l'éthylène à l'acétaldéhyde.

SORIN MAGER et MARIA IONESCU, Réactions photochimiques dans la série des dérivés des *o*-nitrobenzilidène-acétals. XXI. L'acétalisation de l'*o*-nitrobenzaldéhyde par les 1 : 2-O-isopropylidènemio-inositol, épiinositol et (—)inositol.

I. SCONDAC, I. POINESCU, A. CARPOV, G. COTRUŢ et M. DIMA, Polyélectrolytes à base de polymères vynile-aliphatiques. VI. Relations entre la structure et certaines caractéristiques des échangeurs de cations polyènesulfoniques à base de chlorure de polyvynile.

J. DICK und ANA MAURER, Neue Komplexverbindungen der Pyrazolonreihe. IV.

LEONIA STOICESCU-CRIVĂŢ, G. CHIRIAC, GEORGETA CARACULACU et I. ZUGRĂVESCU, Synthèse des polyamides par l'ouverture du cycle oxazolonique.

A. SILBERG, A. PENKÖ und I. A. PANCZEL, Thiazole. XII. Nitrierungsreaktion in der Phenylthiazolreihe.

CLAUDE NICOLAU, Magnetic and catalytic investigations on some supported platinum catalysts.

A. B. SUSAN et O. A. REUTOV, Synthèse de dérivés fonctionnels marqués au tritium du radical propyle.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

PRINTED IN RUMANIA

72

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

1965 NOV 15

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, Partea I, **Fitochimie**, vol. I (Traité de biochimie végétale, Ière partie, Phytochimie, Ier vol.), 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 planches couleurs, 41 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), 1964, 578 p., 35 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 1960, 339 p., 16 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂŞCUŢIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

C. D. NENIŢESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 1960, 96 p., 19,20 lei.

C. A. RĂDULESCU, **Proprietăţile ţiţeiurilor româneşti** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 1961, 357 p. +9 pl., 19,20 lei.

J. REICHEL, **Tehnologia coloranţilor antrachinonici** (Technologie des colorants anthraquinoniques), 1961, 440 p. + 3 pl., 21,50 lei.

* * * **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy, 24.—27. September 1961)**, 1963, 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

I. P. „Informaţia" — c. 2050

43426

Lei 12.—

F1103

R

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

REFERÁLVA

TOME 10
N° 7
Juillet 1965

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

Rev. Roumaine Chim. 10, 581–676 (1965), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

Collège de rédaction :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine; EM. BRATU, M. IONESCU, CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine, et Pr G. OSTROGOVICH.

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an.

Le prix d'un abonnement est de 144 lei.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134 – 135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction : 23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

REVUE ROUMAINE
DE
CHIMIE

Tome 10, N° 7 **Juillet 1965**

Page

I. G. MURGULESCU, D. A. ISĂCESCU, E. TOMUȘ and FLORENTINA TOMUȘ, Studies on furfural. XXXII. The effect of temperature on the resinification of acetone-furfural monomers 583–590

D. A. ISĂCESCU and INGRID REBEDEA, Studies on furfural. XXXIII. The rate of formation of mono- and difurfurylidene acetone during the synthesis of "FA monomer" 591–597

FL. BĂRBULESCU, GABRIELA MINCU-DIACONESCU et D. A. ISĂCESCU, Etudes dans le domaine du furfurol. XXXIV. La constante de dissociation de l'alcool furfurique déterminée par des mesures conductométriques. . 599–603

I. V. NICOLESCU, ANTOANETA SUCEVEANU et CRISTINA FORDEA, Le mécanisme de formation du complexe π ($PdCl_2$ - éthylène) pendant l'oxydation de l'éthylène à l'acétaldéhyde 605–616

ALEXANDRU SILBERG, ANDRÁS BENKÖ und I. ATTILA PÁNCZÉL, Thiazole. XII. Nitrierungsreaktion in der Phenylthiazolreihe. 617–623

A. B. SUSAN et O. A. REUTOV, Synthèse de dérivés fonctionnels marqués au tritium du radical propyle. 625–632

J. DICK und ANA MAURER, Neue Komplexverbindungen der Pyrazolonreihe. IV . . . . 633–640 ✓

ION ZUGRĂVESCU, MAGDA PETROVANU, EUGENIA RUCINSCHI and MARIA CAPROȘU, Synthesis of pyridazine and benzopyridazine derivatives. III . . . . 641–647 ✓

SORIN MAGER et MARIA IONESCU, Réactions photochimiques dans la série des dérivés des *o*-nitro-benzylidène-acétals. XXI. L'acétalisation de l'*o*-nitrobenzaldéhyde par les 1 : 2-*o*-isopropylidène-mioinositol, épiinositol et (–)inositol 649–657

I. SCONDAC, IGNAT POINESCU, A. CARPOV, GH. V. COTRUȚ et M. DIMA, Polyélectrolytes à base de polymères vinyle-aliphatiques. VI. Relations entre la structure et certaines caractéristiques des échangeurs de cations polyène-sulfoniques à base de chlorure de polyvinyle 659–672

C. CHIOTAN et M. SZABÓ, Sur l'obtention du ^{45}Ca de grande pureté. 673–676

Rev. Roumaine Chim. **10**, 581–676 (1965), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 583–590 (1965)

STUDIES ON FURFURAL. XXXII.

THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE RESINIFICATION OF ACETONE-FURFURAL MONOMERS

I. G. MURGULESCU, D. A. ISĂCESCU, E. TOMUŞ and FLORENTINA TOMUŞ

Laboratory of Physical Chemistry of Macromolecules, University of Bucharest

Received November 28, 1964

The heat of resinification of furfural, monofurfurylidene acetone and difurfurylidene acetone, as well as of their mixtures, at 30°, were measured. These, together with previous results at 60°,[1] permit to find out the influence of temperature on the resinification. An equation giving the temperature as function of time, in order that the resinification proceed with a constant rate of heat evolving is given, permitting the resinification to be completed safely and in minimum of time. The specific heat of the resin is measured a fact which permits the "completion heat of resinification" to be computed and expressed as a function of time.

In a previous work[1] the heat evolved during resinification at 60°, of furfural, mono- and difurfurylidene acetone in the acid catalysis of benzene-sulfonic acid has been measured.

THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE RESINIFICATION

In order to find out the effect of temperature on the resinification, measurements of the resinification heat at 30° have been performed, besides those at 60° discussed in the previous paper.

The resinification at 60° showed that maximum values of Q and kQ were obtained for mixtures having a gravimetrical fraction $g_F = 0.5-0.6$. At this composition both F_2Ac and FAc are entirely soluble at 30° in the given quantity of furfural. Therefore the study at this temperature was restricted to mixtures of composition $g_F = 0.5$.

The heat evolved during F resinification at 30° with 10% BzS acid is plotted against time in figure 1 which gives $Q = 0.4$ cal/g and

---

[1] I. G. Murgulescu, D. A. Isăcescu, E. Tomuş and Florentina Tomuş, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 269 (1965).

$k = 1.7 \times 10^{-2}$ min^{-1}. The heat of resinification of FAc and F_2Ac cannot be measured at 30° because at this temperature they are in solid state.

Figure 1 shows also the heat evolved during resinification, at 30°, of mixtures of F + FAc and F + F_2Ac with 5% and 10% BzS acid as

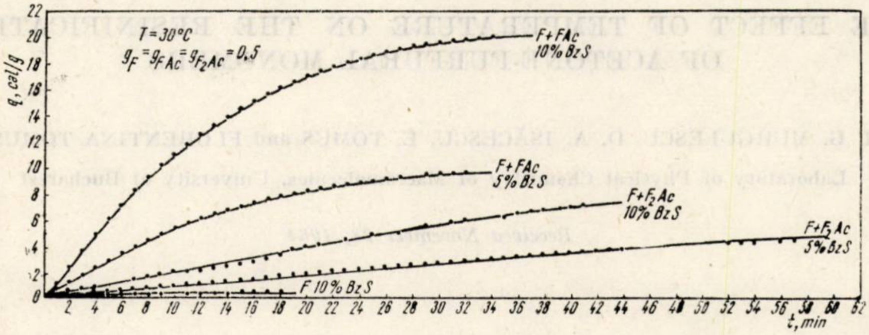


Fig. 1. — The heat evolved during the resinification at 30° of F and of F + F_2Ac and F + FAc mixtures with $g_F = 0.5$ for catalyst concentrations of 5% and 10%, plotted against time.

catalyst. The values of Q, k and kQ derived by means of the curves of figure 1 are listed in table 1.

Table 1

The parameters of equation $q = Q\,(1 - e^{-kt})$ at 30°, for $g_F = 0.5$; $g_{\substack{FAc\\F_2Ac}} = 0.5$

Catalyst concentration — BzS											
5%						10%					
FAc			F_2Ac			FAc			F_2Ac		
Q cal/g	$k.Q$ cal/g.min	$k.10^2$ min^{-1}	Q cal/g	$k.Q$ cal/g.min	$k.10^2$ min^{-1}	Q cal/g	$k.Q$ cal/g.min	$k.10^2$ min^{-1}	Q cal/g	$k.Q$ cal/g.min	$k.10^2$ min^{-1}
10.0	0.567	5.67	4.6	0.100	2.18	20.4	1.267	6.20	8.0	0.200	2.50

If the parameters characterizing resinification at 30° are compared with those for corresponding mixtures at 60°C [1] it is seen that the increase of temperature results in the increase of the resinification heat Q, time constant k and, moreover, initial rate of evolving heat, kQ.

The effect of temperature on the rate of resinification may be expressed by the temperature relative coefficient of the initial rate of evolving heat, defined by

$$r = \frac{1}{(kQ)_{T_0}} \cdot \frac{\mathrm{d}(kQ)}{\mathrm{d}T}, \ {}^{\circ}\mathrm{C}^{-1} \tag{1}$$

where $(kQ)_{T_0}$ is the initial rate of heat evolving at the temperature T_0.

Supposing in a first approximation that r is independent of the temperature, the preceding relation becomes :

$$r = \frac{1}{(kQ)_{T_0}} \cdot \frac{(kQ)_T - (kQ)_{T_0}}{T - T_0} \tag{2}$$

or

$$r = \frac{1}{T - T_0}\left(\frac{(kQ)_T}{(kQ)_{T_0}} - 1\right)$$

Using the values of $(kQ)_{T_0}$ from table 1, where $T_0 = 30°$, and of $(kQ)_T$ from table 2 of paper,[1] where $T = 60°$, we obtained for r the values listed in table 2.

Table 2

The relative temperature coefficient r of the initial rate of evolving heat, $k.Q$

$$r = \frac{(k.\,Q)\;T - (k.\,Q)\,T_0}{(k.\,Q)\;T_0} \times \frac{1}{(T - T_0)};\quad °C^{-1}$$

Composition in gravimetric fractions		$r\,(°C^{-1})$			
		BzS−5 %		BzS−10 %	
g_F	g_{FAc} F_2Ac	FAc	F_2Ac	FAc	F_2Ac
0.5	0.5	0.2016	0.3666	0.2823	0.3700

The significant increase with temperature of the rate of heat evolving, about 30% per degree, may cause too violent a reaction if the temperature is too great, resulting in a partial carbonized mass. But if the temperature is too low, e.g. room temperature, then the process of resinification may last for many months. If the temperature is conveniently increased from room temperature to about 160° then the resinification will proceed with a convenient rate so that the best result might be achieved in the shortest time. For instance, if we want the resinification to proceed with a rate equal to the initial rate $(kQ)_{T_0}$, i.e.

$$\frac{dq}{dt} = (kQ)_{T_0} \tag{3}$$

then, taking into account the equality

$$\frac{dq}{dt} = (kQ)_T \cdot e^{-kt}$$

equation (2) becomes

$$r = \frac{1}{T - T_0}\,(e^{kt} - 1) \tag{4}$$

From this an equation giving explicitly temperature T as function of time t so that $\mathrm{d}q/\mathrm{d}t = \text{const.} = (kQ)_{T_0}$ is readily obtained:

$$T = T_0 + \frac{1}{r}\,(\mathrm{e}^{kt} - 1) \tag{5}$$

Figure 2 shows graphically the shape of this equation for mixtures of F + FAc and F + F_2Ac with $g_F = 0.5$ and with 5% and 10% BzS acid, the values of r and k being taken from table 2, respectively 1. In the same way we can put the condition that the process should proceed with whatever other constant rate, say $a\ (kQ)_{T_0}$.

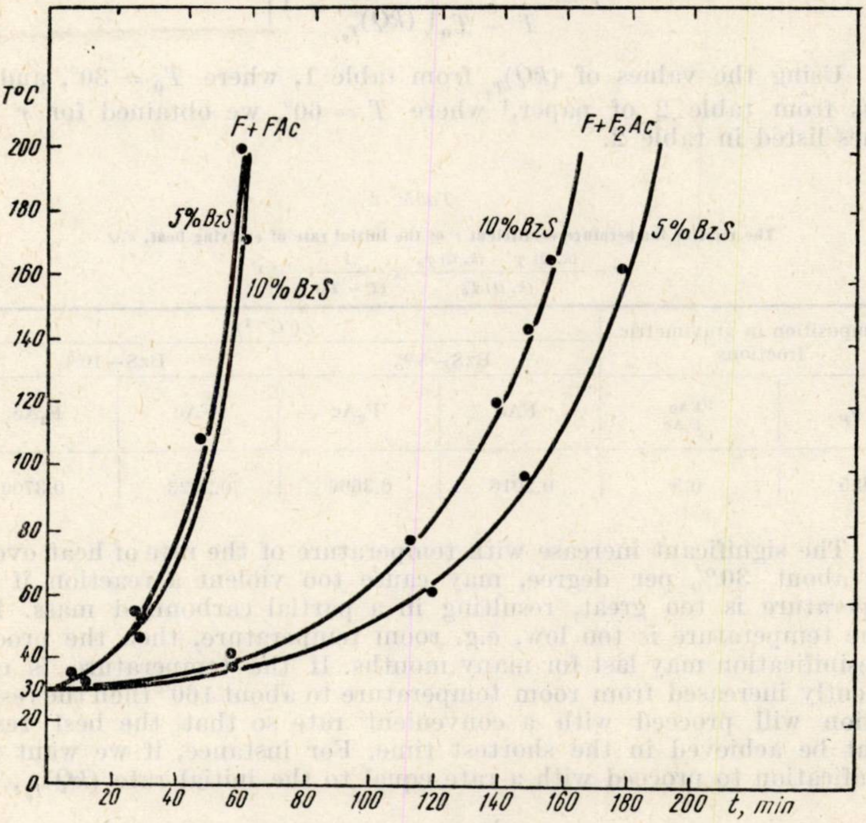


Fig. 2. — Temperature as function of time resulting as a constant rate of evolving heat.

By resinification experiments carried out in this way we succeeded indeed to obtain in the given time a the solid resin having the maximum durity of 11.500 kgf/cm².

In order to bring it to the desired temperature the reacting material has to be furnished with a heat quantity equal to its mass multiplied by its specific heat, c cal/g.deg.

THE SPECIFIC HEAT OF THE RESINS AND OF THE REACTANTS

The specific heat has been measured calorimetrically by introducing the sample heated at 80° (or cooled at 0°) into the calorimeter at 20° a mean value of c being obtained in the temperature intervals 20°–80°, respectively 0°–20°. It was measured for the resin in the two intervals and for FAc and F_2Ac in the interval 0–20° only, because they melt in the interval 20–80° (at 40° and 60° respectively). The values obtained are given in table 3.

Table 3

Specific heat c, cal/g. deg., for pure monomers and resins

Compound		c		
		0° … 20°	20° … 80°	
Pure monomers	F (literature)	0.416	—	
	FAc	0.367	—	
	F_2Ac	0.299	—	
Resins	$g_F = 0.5$ $g_{FAc} = 0.5$ 5 % BzS	0.250	0.320	$\bar{c} = 0.32$
	$g_F = 0.25$ $g_{F_2Ac} = 0.75$ 7.5 % BzS	0.243	0.320	
	$g_F = 0.5$ $g_{FAc+F_2Ac} = 0.5$ 5 % BzS	—	0.318	

The specific heat of the resin is found to be independent of the ratio F/FAc or F/F_2Ac of the mixture submitted to resinification, the mean value $c = 0.320$ cal/g.deg. being adopted.

We can evaluate now the heat quantity to be furnished to the reacting mixture in order to bring it to the temperatures required by equation (5); we call it "the completion heat of resinification".

"THE COMPLETION HEAT OF RESINIFICATION"

The heat evolved during the resinification

$$q = Q\,(1 - e^{-kt})$$

causes an increase of the temperature of the reacting mixture which, however, is different from that required by equation (5). In order to bring the temperature to the value required by equation (5) we must furnish 1 g of the reacting mixture with a quantity of heat q' given by the relation

$$q' = c(T - T_0) - q \tag{6}$$

where c is the mean specific heat capacity. The substitution of T by its expression in equation (5) and of q by $Q\ (1 - \mathrm{e}^{-kt})$ in equation (6) gives

$$q' = \frac{c}{r}\,\mathrm{e}^{kt} + Q\,\mathrm{e}^{-kt} - \left(\frac{c}{r} + Q\right) \tag{7}$$

which is the heat we must furnish with 1 g of the reacting mixture in order to bring its temperature, as function of time, to the values required by equation (5). This is what we called "the completion heat of resinification". Equation (7) shows that in a first stage of the reaction, q' has negative values which means that the reacting mixture must be cooled ; q' passes then zero at a time $t_i = \dfrac{2.303}{k} \log \dfrac{Qr}{c}$ and becomes

Table 4

"The cooling period", $t_i = \frac{2.303}{k} \log \frac{Q.r}{c}$, min

Composition in gravim. fractions	5 % BzS	10 % BzS
$g_{\mathrm{F}} = 0.5$ $g_{\mathrm{FAc}} = 0.5$	32.3	46.6
$g_{\mathrm{F}} = 0.5$ $g_{\mathrm{F_2Ac}} = 0.5$	76.2	89.0

Table 5

The minimum values of q' at $t = \frac{1}{2}\, t_i\ q'_m = 2\sqrt{\frac{Q.c}{r}} - \left(Q + \frac{c}{r}\right)$, cal/g

Composition in gravim. fractions	5 % BzS	10 % BzS
$g_{\mathrm{F}} = 0.5$ $g_{\mathrm{FAc}} = 0.5$	−3.2	−11.91
$g_{\mathrm{F}} = 0.5$ $g_{\mathrm{F_2Ac}} = 0.5$	−1.465	− 3.584

positive, increasing rapidly with time, which means that beginning with t_i we must heat stronger the reacting mixture until its temperature reaches ca. 160–180° when the resinification is complete, that is, a three dimensional structure is achieved. We call the first stage, defined by t_i "cooling period". At $t = t_i/2$ a minimum value q'_m of q' is attained.

The values of t_i and q'_m for the mixtures of F + FAc and F + F_2Ac having $g_F = 0.5$ using 5% and 10% BzS acid as catalyst, are given in tables 4 and 5 respectively.

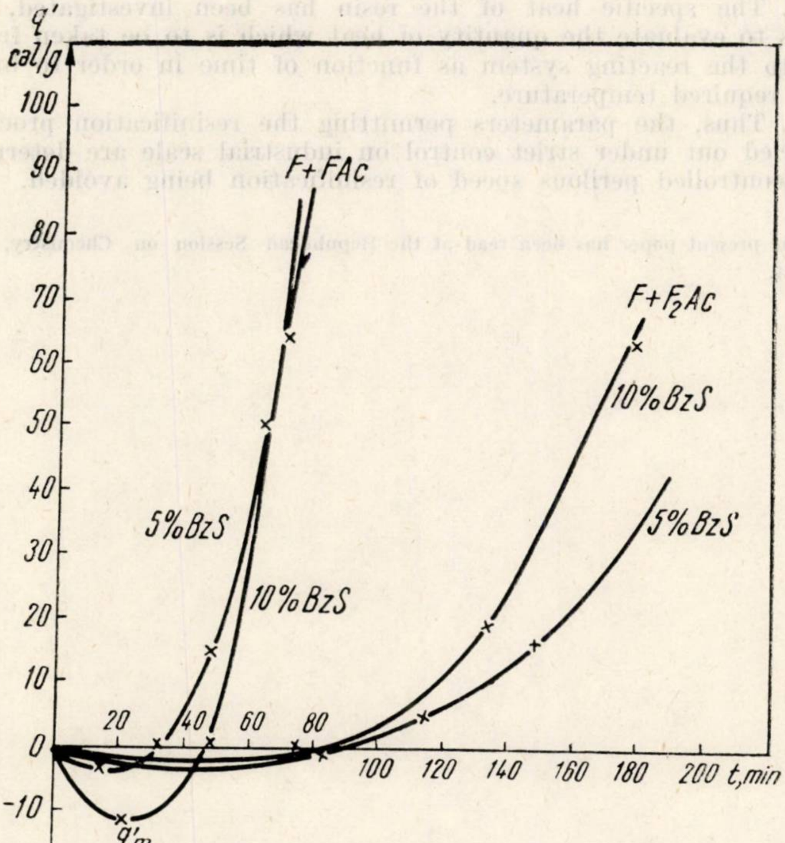


Fig. 3. — The heat to be furnished with 1 g of the reacting system as function of time, in order to bring it to the required temperatures according to equation (5).

For these four mixtures the "completion heat of resinification" q' is plotted against time in figure 3.

The "completion heat of resinification" Q' for a reacting mixture of m grams will be obviously $Q' = mq'$. Thus the power of necessary cooling and heating devices could be readily pre-evaluated.

CONCLUSIONS

1. The effect of temperature on the resinification has been investigated, a relative temperature coefficient (r) of the initial rate of evolving heat being determinated for each of the studied systems. This permitted to derive an equation giving the temperature to which the system must be brought as function of time in order that the resinification proceed with any constant rate of evolving heat.

2. The specific heat of the resin has been investigated, which permits to evaluate the quantity of heat which is to be taken from or given to the reacting system as function of time in order to bring it to the required temperature.

3. Thus, the parameters permitting the resinification process to be carried out under strict control on industrial scale are determined, the uncontrolled perilous speed of resinification being avoided.

The present paper has been read at the Republican Session on Chemistry, Jassy, May 1964.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 591–597 (1965)

STUDIES ON FURFURAL. XXXIII.

THE RATE OF FORMATION OF MONO- AND DIFURFURYLIDENE ACETONE DURING THE SYNTHESIS OF "FA MONOMER"

D. A. ISĂCESCU and INGRID REBEDEA

Laboratory of Physical Chemistry of Macromolecules, University of Bucharest

Received November 28, 1964

During the synthesis of "FA monomer" we observed with the help of ultraviolet spectrophotometry the rates of formation of mono- and difurfurylidene acetone, establishing the influence exerted by temperature and the molar ratio of the catalyst on the formation of the two compounds.

In a previous [1] paper we determined the absorption spectra in ultraviolet of furfural (F), monofurfurylidene acetone (FAc) and difurfurylidene acetone (F_2Ac) on the basis of which we studied the method for determining F, FAc and F_2Ac as such or in a mixture with the other compounds as they can be found in "FA monomer".

The purpose of the present paper was to study the rates of formation of FAc and F_2Ac during the condensation of F with Ac in NaOH catalysis.

We measured by absorption in ultraviolet various concentrations of the FAc and F_2Ac during the condensation reaction of furfural (F) with acetone (Ac) in the presence of NaOH.

EXPERIMENTAL

The reactions took place at an equimolecular ratio of F and Ac, i.e. under the stoichiometrical conditions for obtaining FAc.

We used two molar proportions of the catalyst viz: 0.0062 and 0.025 moles NaOH for one mole of F.

The concentration of NaOH in water was 1 per cent.

Three various temperatures: 0°; 10° and 20° were used for each molar proportion of the catalyst.

---

[1] D. A. Isăcescu and Ingrid Rebedea, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 245–255 (1965).

MODE OF OPERATION

The reaction took place in a 500 ml flask, with 3 necks perfectly tight so that the volatile substances should not come out from the reaction. The reaction took place under strong stirring.

In order to start the reaction we began with one mole F and one mole Ac, brought to the temperature at which the reaction was to take place. After F and Ac reached the temperature needed for the reaction we started the introduction of the catalyst by help of a 25 ml burette. The catalyst was introduced at a rate of 5 ml per minute.

Two minutes after the beginning of the reaction we took out the first sample, which was followed by the others at 10′; 20′; 30′; 40′; 60′; 90′; 120′.

The samples taken out were diluted with ethanol p.a. at the ratio 1 : 1, freezed below 0° and diluted in a calibrated flask in order to reach a concentration of 10^{-4} moles/1, i.e. the range of concentration where we could follow the ultraviolet absorption for F, FAc and F_2Ac.

RESULTS AND DISCUSSIONS

On the basis of the measurings performed, we concluded that besides FAc, F_2Ac had been also formed, although the working conditions were exclusively for the forming of FAc.

From the data obtained we have calculated and represented graphically, in figures 1, 2, 3 and 4, the concentrations for each of the FAc and F_2Ac constituents, as function of time.

As it can be seen from the figures, the curves show the same uniform and continuous aspect and are distinctive for the two constituents; that is the values for the FAc concentrations at the same temperature and for the same time are much bigger than those obtained for F_2Ac.

The rates of reaction of FAc and F_2Ac were determined from the slope of the curves $c = f(t)$ and not from the kinetical data, which could have been much more exact.

The kinetics of the condensation reaction of F with Ac in the NaOH catalysis is extremely complex, because in the global reaction there are taking place six consecutive and concurrent reactions, shown below and mentioned in paper [2],

$$\begin{array}{ll}
\text{I} & 2\ \mathrm{Ac} \rightleftharpoons \mathrm{DAcAl} \rightleftharpoons \mathrm{OM} + \mathrm{H_2O} \\
\text{II} & \mathrm{F} + \mathrm{Ac} \rightarrow \mathrm{FAc} + \mathrm{F_2Ac} \\
\text{III} & \mathrm{F} + \mathrm{DAcAl} \rightarrow \mathrm{FAc} \\
\text{IV} & \mathrm{F} + \mathrm{OM} \rightarrow \mathrm{FOM}\ (?) + \mathrm{FAc} \\
\text{V} & \mathrm{F} + \mathrm{FAc} \rightarrow \mathrm{F_2Ac} \\
 & \mathrm{FAc} \ -\!\searrow \\
\text{VI} & \mathrm{F_2Ac} \longrightarrow \text{inferior polymers} \\
 & \mathrm{FOM} \ -\!\nearrow
\end{array}$$

---

[2] D. A. Isăcescu, I. Gavăt, C. Stoicescu, C. Vass and I. Petruş, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 219–231 (1965).

which vary with the temperature and the molar proportion of catalyst, at least 6 compounds being thus formed in the product of reaction, compounds which were mentioned in paper.[1]

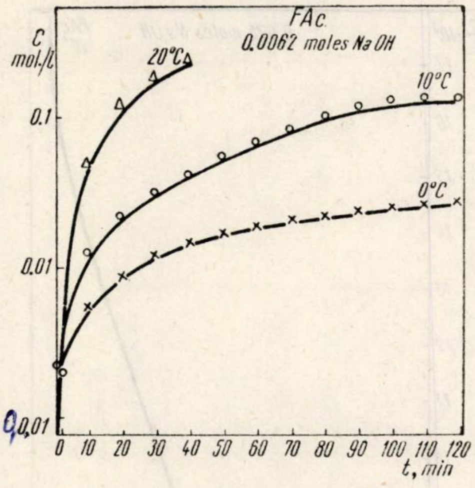


Fig. 1. — The variation of the FAc concentration as function of time, for 0.0062 moles NaOH, at $T = 0°, 10°, 20°$.

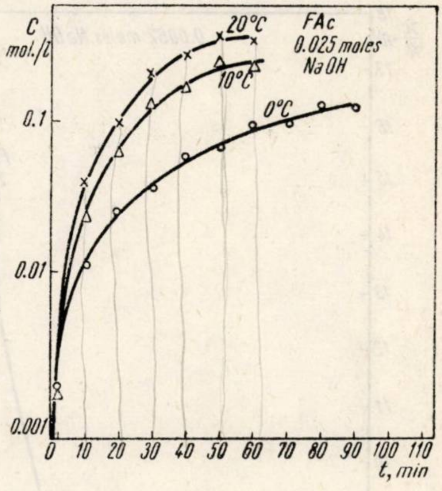


Fig. 2. — The variation of the FAc concentration as function of time, for 0.025 moles NaOH, at $T = 0°, 10°, 20°$.

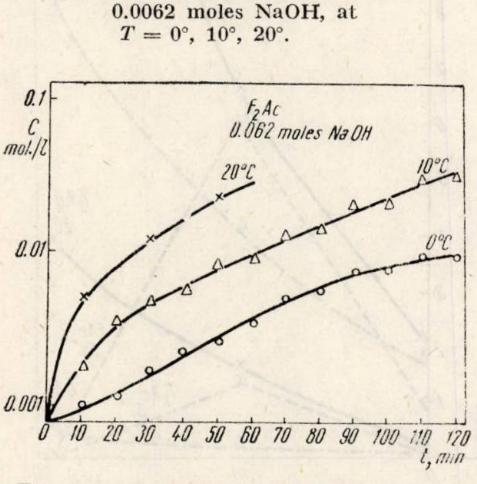


Fig. 3. — The variation of the F_2Ac concentration as function of time, for 0.0062 moles NaOH, at $T = 0°, 10°, 20°$.

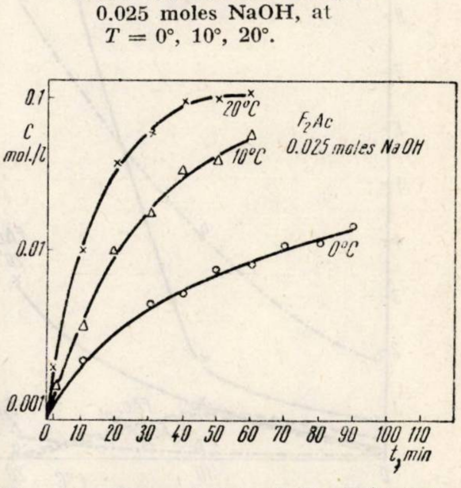


Fig. 4. — The variation of the F_2Ac concentration as function of time, for 0.025 moles NaOH, at $T = 0°, 10°, 20°$.

Considering this complexity whose solving requires a long time, we had to find another means of informing ourselves regarding the rates of formation of FAc and F_2Ac.

To this purpose we determined the rates of formation of FAc and F_2Ac from the slope of the curves $c = f(t)$ for nine moments between 2 and 120 minutes. These moments were chosen to show which are the rates of formation at the beginning, in the middle and at the end of the reaction.

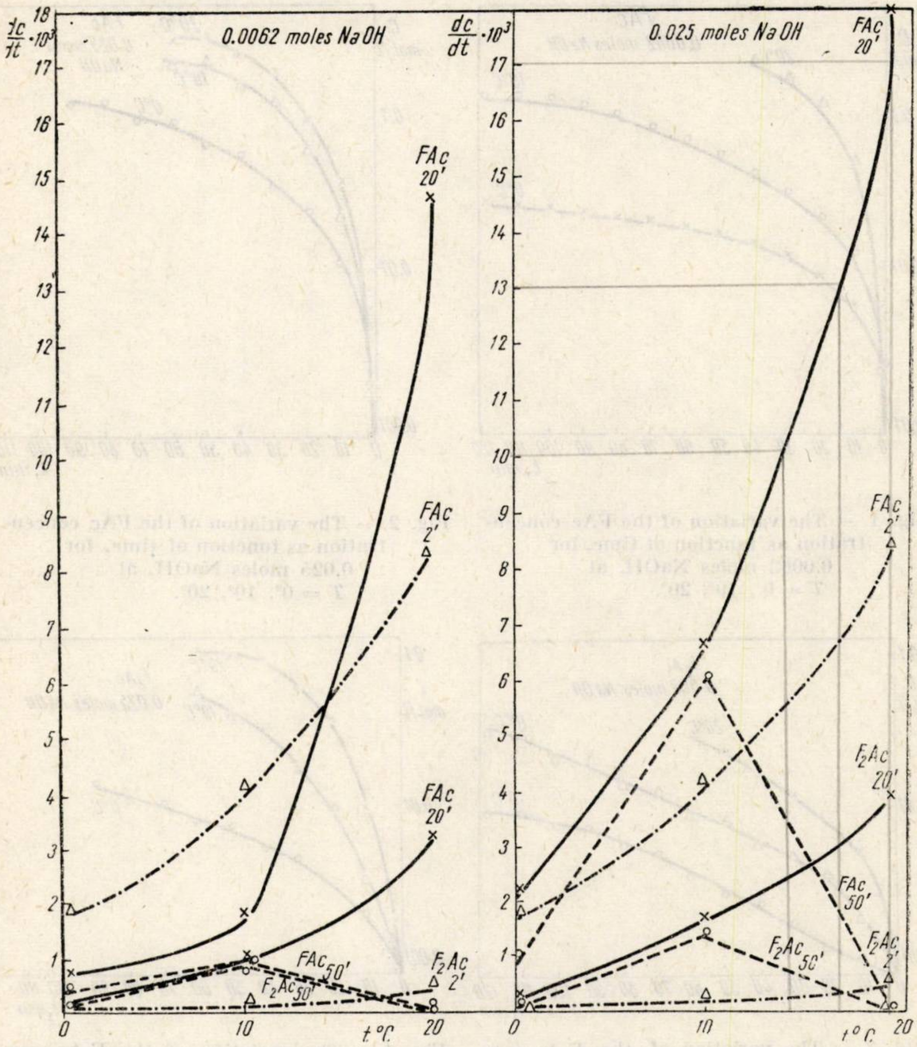


Fig. 5. — The variation of the formation rates of FAc and F_2Ac as function of the temperature for the same time.

From the data obtained we drew two series of curves, some of which express the variation of the rate of formation of FAc and F_2Ac for the same time as function of the temperature at which the synthesis was carried out (fig. 5) and some others which represent the variation of the rate of formation of FAc and F_2Ac at the same temperature as func-

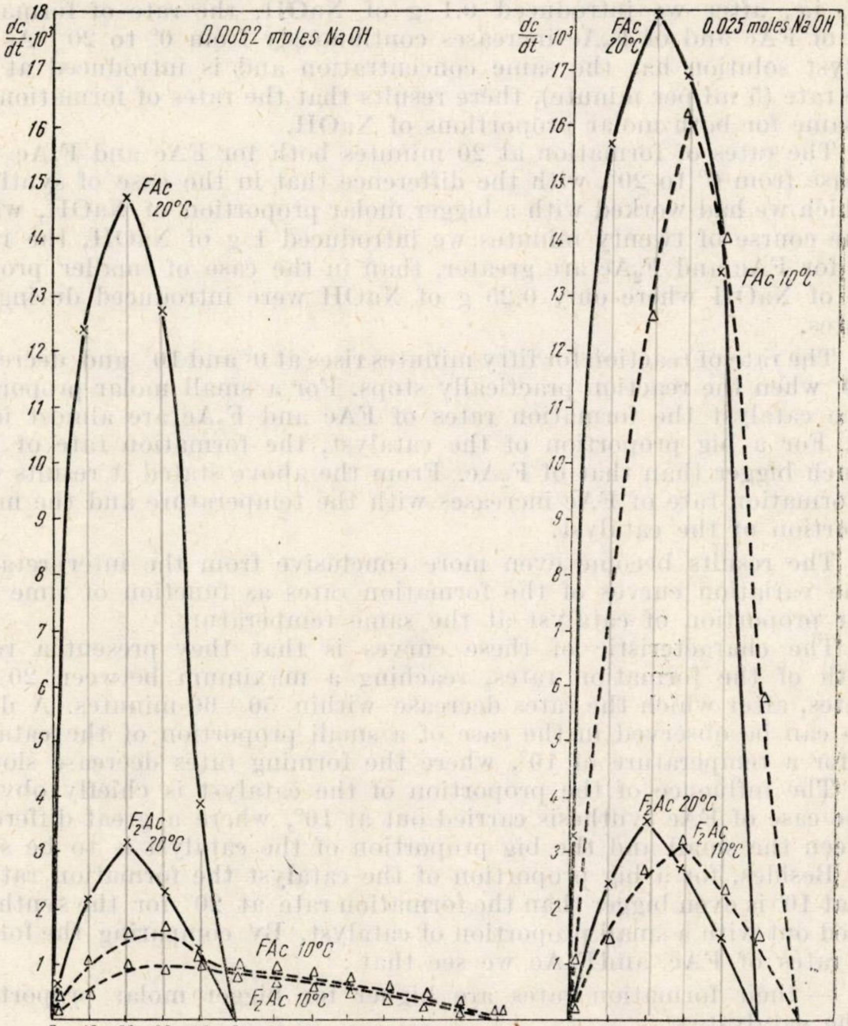


Fig. 6. — The variation of the formation rates of FAc and F_2Ac as function of time for the same temperatures.

tion of time for the two molar proportions (small and big) of the catalyst (fig. 6). From the interpretation of the rates of formation as function of the temperature there can be seen that both FAc and F_2Ac are formed very quickly almost immediately after beginning to introduce the catalyst in the equimolecular mixture of F and Ac, even at the temperature of 0°.

Thus in the case of the first sample which was taken two minutes later, i.e. after we introduced 0.1 g of NaOH, the rate of formation both of FAc and of F_2Ac increases continuously from 0° to 20°. As the catalyst solution has the same concentration and is introduced at the same rate (5 ml per minute), there results that the rates of formation are the same for both molar proportions of NaOH.

The rates of formation at 20 minutes both for FAc and F_2Ac also increase from 0° to 20°, with the difference that in the case of synthesis in which we had worked with a bigger molar proportion of NaOH, where in the course of twenty minutes we introduced 1 g of NaOH, the rates both for FAc and F_2Ac are greater, than in the case of smaller proportions of NaOH where only 0.25 g of NaOH were introduced during 20 minutes.

The rate of reaction for fifty minutes rises at 0° and 10° and decreases at 20° when the reaction practically stops. For a small molar proportion of the catalyst the formation rates of FAc and F_2Ac are almost identical. For a big proportion of the catalyst, the formation rate of FAc is much bigger than that of F_2Ac. From the above stated it results that the formation rate of FAc increases with the temperature and the molar proportion of the catalyst.

The results become even more conclusive from the interpretation of the variation curves of the formation rates as function of time and molar proportion of catalyst at the same temperature.

The characteristic of these curves is that they present a rapid growth of the formation rates, reaching a maximum between 20–30 minutes, after which the rates decrease within 50–60 minutes. A difference can be observed in the case of a small proportion of the catalyst and for a temperature of 10°, where the forming rates decrease slowly.

The influence of the proportion of the catalyst is chiefly obvious in the case of FAc synthesis carried out at 10°, where a great difference between the small and the big proportion of the catalyst is to be seen.

Besides, for a big proportion of the catalyst the formation rate of FAc at 10° is even bigger than the formation rate at 20° for the syntheses carried out with a small proportion of catalyst. By comparing the formation rates of FAc andF_2Ac we see that:

— their formation rates are higher for bigger molar proportions of the catalyst;

— the formation rate of FAc is always bigger than that of F_2Ac and it increases with the growing temperature and molar proportion of the catalyst.

From the fact that the formation rate of FAc at the temperature of 10° for a big molar proportion of catalyst is even greater than the formation rate at 20° in the case of a small proportion of the catalyst, it results that:

— the formation of FAc can take place faster for big NaOH molar proportions at low temperatures and conversely at high temperatures and small NaOH molar proportions.

CONCLUSIONS

1. We studied the variation of the formation rates of FAc and F_2Ac as function of the temperature and molar proportion of the catalyst, establishing that :

— the rates increase with the molar proportion of the catalyst and for the same proportion they grow with the temperature reaching a maximum at 20°.

2. The formation rate of FAc is always bigger than that of F_2Ac.

3. At 20° the reaction is complete within 50 minutes and not within 24 hours as stated by literature.[3, 4, 5]

This paper has been communicated at the Scientific Session of the hundredth anniversary of the Bucharest University, October 1964.

---

[3] L. Claisen and A. C. Ponder, *Ann. Chem.*, **223**, 144 (1884).
[4] N. Maxim, *Bull. Soc. chim. France*, **49**, 889 (1931).
[5] P. P. Surmin, *Zhur. obshchei Khim.*, **5**, 1642 (1935).

Revue Roumaine de Chimie, 10, 599–603 (1965)

ÉTUDES DANS LE DOMAINE DU FURFUROL. XXXIV.

LA CONSTANTE DE DISSOCIATION DE L'ALCOOL FURFURIQUE DÉTERMINÉE PAR DES MESURES CONDUCTOMÉTRIQUES

FL. BĂRBULESCU, GABRIELA MINCU-DIACONESCU et D. A. ISĂCESCU

Laboratoire de Chimie-Physique, Université de Bucarest

Reçu le 21 décembre 1964

On a déterminé la constante protolytique de l'alcool furfurique de même que celle du furfurate de sodium. On a trouvé une bonne concordance entre les conductivités équivalentes du furfurate de sodium et celles calculées par les relations de Shedlowski et de Fuoss-Onsager. A l'aide de la méthode cryoscopique, on a déterminé le diamètre moyen du furfurate de sodium.

Dans un travail antérieur sur la polycondensation du furfurol avec le phénol en catalyse basique, D. Isăcescu et collab.[1, 2] ont montré que, dans une étape antérieure à la formation des polymères, il se produit une réaction Cannizzaro catalysée par l'ion phénolate en concurrence avec l'ion furfurate.

Afin que l'action catalytique du furfurate de sodium se superpose sur celle du phénolate, il faudrait que la constante protolytique de l'alcool furfurique qui se forme pendant la réaction soit plus grande que celle du phénol. Comme on ne connaît pas la constante de dissociation de l'alcool furfurique, nous nous sommes proposé de la déterminer par des mesures conductométriques.

L'alcool furfurique étant un acide faible, on peut calculer sa constante de dissociation par la relation connue :

$$K = k\,\frac{f_{\mathrm{RO}} - f_{\mathrm{H}^+}}{f_{\mathrm{ROH}}}, \tag{1}$$

où la fonction de dissociation k a la signification suivante :

$$k = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}.$$

---

[1] D. Isăcescu et V. C. Ursu, *Studii şi cercetări Chim., Acad. R.P.R.*, **3**, 275 (1955).

[2] D. Isăcescu, *Studii şi Cercetări Chim., Acad. R.P.R.*, **9**, 115 (1961).

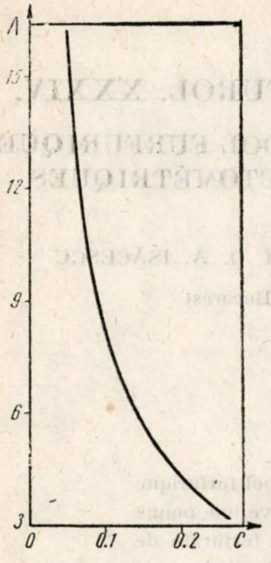


Fig. 1

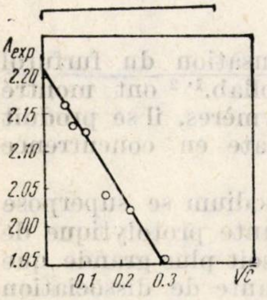


Fig. 2

Si les forces ioniques des solutions sont très petites, la formule (1) se réduit à

$$K = k\, f_{\text{RO}} - f_{\text{H}^+}\,, \qquad (2)$$

expression à l'aide de laquelle, si l'on connaît les facteurs d'activité, on peut calculer la constante de dissociation K.

Les solutions étant diluées, nous avons calculé les facteurs d'activité à l'aide de la relation de Debye-Hückel :

$$\log f = \log f_{\text{RO}^-} = -A\sqrt{\alpha c}\,. \qquad (3)$$

En logarithmant (2), on obtient de (2) et (3) l'expression suivante :

$$\log K = \log k - 2A\sqrt{\alpha c}\,, \qquad (4)$$

expression qui permet de calculer la constante protolytique de l'alcool furfurique. Le facteur α étant, comme ou sait Λ/Λ', nous avons évalué Λ' par la formule de Debye-Hückel-Onsager

$$\Lambda' = \Lambda_0 - (A + B\,\Lambda_0)\sqrt{\alpha c}\,. \qquad (5)$$

Ne pouvant obtenir Λ_0 par la méthode graphique (fig. 1), nous avons utilisé la loi de Kohlrausch :

$$\Lambda_{0,\ \text{ROH}} = \Lambda_{0,\ \text{RONa}} + \Lambda_{0,\ \text{HCl}} + \Lambda_{0,\ \text{NaCl}}\,. \qquad (6)$$

On connaît les conductibilités équivalentes limites de l'acide chlorhydrique et du chlorure de sodium dans des solutions aqueuses, mais nous n'avons trouvé nulle part celle du furfurate de sodium. Nous avons déterminé la variation de sa conductibilité équivalente avec la concentration. La figure 2 donne le graphique de cette variation d'où l'on trouve $\Lambda^0_{\text{RONa}} = 221{,}8$ ohm^{-1} cm^2 et, finalement, à l'aide de (6), on a $\Lambda^0_{\text{ROH}} =$ $= 521{,}5$ ohm^{-1} cm^2.

Tableau 1

c moles/l	$\Lambda_{\Omega^{-1}\text{cm}^2}$	Λ'	α	k	K
0,1	$2{,}8.10^{-2}$	521,10	$5{,}37.10^{-5}$	$2{,}88.10^{-10}$	$2{,}86.10^{-10}$
0,05	3,90 „	521,17	7,47 „	2,79 „	2,78 „
0,025	5,20 „	521,23	9,97 „	2,48 „	2,47 „
0,0125	8,16 „	521,26	11,64 „	3,06 „	3,05 „
0,00625	11,00 „	521,30	21,10 „	2,78 „	2,78 „
$\Lambda_0 = 521.5\ \Omega^{-1}$ cm^2					$2{,}81.10^{-10}$

Les résultats sont donnés au tableau 1. La constante de dissociation du phénol étant $1{,}09 \cdot 10^{-10}$ moles/l on voit que celle de l'alcool furfurique est deux fois plus grande.

La constante de dissociation du furfurate de sodium n'étant pas connue, nous nous sommes proposé de la déterminer.

Le furfurate de sodium étant un électrolyte fort, sa constante de dissociation est donnée par la relation suivante :

$$K = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda'(\Lambda' - \Lambda)} f_{\pm}^2 ; \tag{7}$$

Λ' a été calculé par l'équation (5) et $f_{\pm}$ d'après la loi Debye-Hückel

$$\log f_{\pm} = \frac{A z_+ z_- \sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{j}}, \tag{8}$$

où a est le diamètre moyen de la molécule. Nous l'avons déterminé par la méthode cryoscopique en utilisant la formule qui donne la relation entre le coefficient osmotique et la dépression cryoscopique :

$$\theta = \frac{\Delta T}{\lambda \nu m} . \tag{9}$$

Les résultats sont insérés dans le tableau 2.

Tableau 2

c moles/l	ΔT	$\dfrac{A z_+ z_- \sqrt{J}}{\log f}$
0,1	0,590	0,2104
0,02	0,115	0,1010
0,01	0,065	0,0522
0,005	0,035	0,0325
0,0025	0,020	0,0168

En tenant compte de la relation entre le coefficient osmotique et le coefficient d'activité

$$1 - \theta = \frac{1}{3} \ln f$$

et de la loi limite de Debye-Hückel, on a :

$$1 - \theta = \frac{2{,}303}{3} A z_+ z_- \sqrt{j} . \tag{10}$$

Si l'on utilise la méthode graphique et que l'on représente $\dfrac{A z_+ z_- \sqrt{j}}{\log f}$ en fonction de $\sqrt{j}$, on obtient une droite dont la pente représente aB, (fig. 3). A 25°, B ayant une valeur de $0{,}33.10^8$, on obtient pour a $2{,}11.10^{-8}$ cm, valeur plus petite que celle à laquelle on pouvait s'attendre.

Le tableau 3 contient les données expérimentales concernant le furfurate de sodium, la constante de dissociation trouvée étant de 5,16.

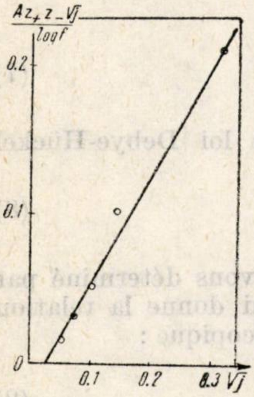


Fig. 3

Tableau 3

c moles/l	Λ/Λ'	$f_\pm$	k
0,1	0,989	0,725	5,91
0,05	0,994	0,792	5,65
0,025	0,996	0,841	5,13
0,0125	0,998	0,885	4,49
0,00625	0,999	0,921	5,12
0,003125	0,9999	0,938	4,63

$K_m = 5{,}16$

Afin de vérifier nos résultats, nous avons comparé les valeurs trouvées avec celles calculées par la relation de Shedlowsky

$$\Lambda = \Lambda_0 \frac{A + B\Lambda_0}{1 + \varkappa a} \sqrt{c}, \tag{11}$$

où

$$\varkappa = Ba\sqrt{c}$$

et, par la relation de Fuoss-Onsager,

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\,\Lambda_0)\sqrt{c}\,. \tag{12}$$

Comme on peut le voir du tableau 4, on obtient une bonne concordance entre nos valeurs et celles calculées où, pour diamètre moléculaire, nous avons utilisé celui trouvé par la méthode cryoscopique.

Tableau 4

c moles/l	Λ exp. Ω^{-1} cm^2	Λ S Ω^{-1} cm^2	Λ F−O Ω^{-1} cm^2
0,003125	216,4	215,7	215,5
0,00625	213,5	214,0	213,7
0,0125	212,7	210,3	209,3
0,025	204,0	205,8	204,1
0,05	202,0	200,2	196,9
0,1	195,5	192,9	186,8

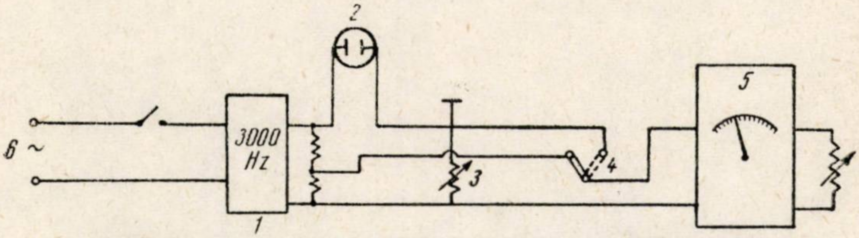
a = 2,11 Å

S — relation (11) — Shedlowsky

FO — relation (12) — Fuoss-Onsager

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous avons obtenu l'alcool furfurique par la réaction mixte Cannizzaro, furfurol-aldéhyde formique. Le produit résulté a été anhydrisé par distillation azéotropique avec du benzène dans une installation prévue d'une colonne Vigreux, isolée thermiquement, ayant une efficience de 3 plateaux et distillé ensuite en utilisant une colonne Vigreux.



1. Générateur de fréquence ; 2. Celulle; 3. Résistance; 4. Commutateur
5. Instrument de mesure.

Fig. 4

Nous avons préparé la solution de furfurate de sodium en dissolvant dans l'eau bidistillée les quantitiés d'alcool furfurique et de hydroxyde de sodium, correspondant à une solution décinormale. Les mesures ont été effectuées avec un conductomètre CDM 2 Radiometer, ayant une cellule du type CDM 104 (fig. 4). L'eau bidistillée avait une conductibilité de $2 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 605–616 (1965)

LE MÉCANISME DE FORMATION DU COMPLEXE π ($PdCl_2$-ÉTHYLÈNE) PENDANT L'OXYDATION DE L'ÉTHYLÈNE À L'ACÉTALDÉHYDE

I. V. NICOLESCU, ANTOANETA SUCEVEANU et CRISTINA FORDEA

Centre de Recherches en Chimie Organique de l'Académie
de la République Populaire Roumaine, Bucarest

Reçu le 6 novembre 1964

Dans ce travail, on étudie le rapport quantitatif du complexe $PdCl_2$-éthylène, hydrolysé et non hydrolysé, en fonction de la température, du temps de réaction et de la composition du système catalytique. On a étudié les systèmes : 1) $PdCl_2$ 2,86 % et 4,76 % ; 2) $PdCl_2$ 4,7 % + $CuCl_2$ 22 % ; 3) $PdCl_2$ 0,5 % + $CuCl_2$ 3,95 % + $FeCl_3$ 1,43 % à un rapport $[Cl^-]/[PdCl_2]$ entre 0,79–8,85. À cette occasion, on a élaboré une méthode pour l'identification et le dosage du complexe ($PdCl_2$-éthylène) non hydrolysé ainsi que celui du complexe hydrolysé. On considère que la vitesse de la réaction d'hydrolyse du complexe dépend de la valeur du rapport $[Cl^-]/[PdCl_2]$ ainsi que de la concentration critique du complexe π, intermédiairement formé.

Les recherches concernant l'oxydation directe des alckènes en solution des catalyseurs de $PdCl_2$, dans le but de la synthèse des aldéhydes ou des cétones, ont pris un grand développement ces dernières années.

Parallèlement aux découvertes des processus industriels pour la fabrication de l'acétaldéhyde par l'oxydation directe de l'éthylène, on a initié quelques recherches théoriques afin de préciser les étapes intermédiaires et le mécanisme de cette réaction.

Dans ce domaine, ont été élaborées des études par J. Smidt et collab.[1] du Consortium für Elektrochemische Industrie G.m.b.H.

Le processus global d'oxydation comprend deux réactions principales : la réaction carbonylique avec l'obtention de l'aldéhyde acétique et la réaction d'oxydation métallique avec la réformation du catalyseur :

I. $CH_2{=}CH_2 + PdCl_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO + Pd + 2HCl$ (réaction carbonylique)

II. $Pd + 2\ HCl + 1/2\ O_2 \rightarrow PdCl_2 + H_2O$ (oxydation métallique)

---

[1] J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger et H. Kojer, *Angew. Chem.*, **71**, 176 (1959).

L'oxygène nécessaire pour la réaction carbonyle est fourni par l'eau,[2-4] tandis que celui nécessaire pour l'oxydation métallique par l'air ou l'oxygène, par l'intermédiaire d'un agent de transfert à grand potentiel redox.[1] En absence des agents mentionnés, la vitesse d'oxydation du palladium métallique est très lente (environ 100 fois plus lente que celle de la réaction carbonyle).

En effet, le processus découle par plusieurs phases intermédiaires :

Réaction I
a. Formation du complexe π, oléfine-$PdCl_2$
$2\,CH_2{=}CH_2 + PdCl_2 \rightleftarrows (C_2H_4 \cdot PdCl_2)_2$
b. Hydrolyse du complexe
$(C_2H_4 \cdot PdCl_2)_2 + H_2O \rightarrow 2\,CH_3CHO + 2\,Pd + 4HCl$

Réaction II
c. Oxydation du Pd au $PdCl_2$, par un agent de transfert
$Pd + 2\,Me^nCl_n \rightarrow PdCl_2 + 2\,Me^{n-1}Cl_{n-1}$
d. Réoxydation de l'agent de transfert par l'air ou l'oxygène
$2\,Me^{n-1}Cl_{n-1} + 2\,HCl + O_2 \rightarrow Me^nCl_n + H_2O$

Un intérêt remarquable du point de vue théorique, présentent notamment les étapes de formation et d'hydrolyse du complexe π, $PdCl_2$-éthylène.

La réaction I signalée ci-dessus n'est pas une découverte récente ; elle est citée par F. C. Phillips [5] à l'occasion de certaines études d'oxydation des hydrocarbures et par S.C. Ogburn [6] comme méthode quantitative pour le dosage du palladium. Des composés similaires, dans la série du platine, ont été préparés par W. C. Zeise, K. Birnbaum [7] et J. S. Anderson. [8-9]

En 1938, M. S. Kharash, R. C. Seyler et F. R. Mayo [10] préparent indirectement des complexes de palladium, à partir du benzonitrile, en mentionnant l'instabilité du complexe en solution. En 1960, W. M. Mc Nevin et S. A. Giddings [11] réussissent à isoler le complexe π, $PdCl_2$-éthylène, dans un milieu non aqueux. Dans tous les cas on a signalé la formation de l'acétaldéhyde.

L'étude systématique de cette réaction a été reprise par les chercheurs mentionnés [1] qui ont suivi premièrement les conditions pratiques de synthèse de l'acétaldéhyde en précisant les paramètres technologiques.[12]

Dans ce qui suit, nous allons considérer seulement quelques aspects théoriques du processus, auxquels se rapportent les données expérimentales que nous présentons.

[2] J. Smidt, *Chem. and Ind.*, **1962**, 54.

[3] J. Smidt, *Angew. Chem.*, **74**, 93 (1962).

[4] J. Smidt, *Bull. Assoc. Fr. Techn. Pétrole*, **1963**, 467.

[5] F. C. Phillips, *Amer. Chem. J.*, **16**, 163, 255 (1894).

[6] S. C. Ogburn et W. C. Brastow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 1307 (1933).

[7] K. Birnbaum, *Liebigs Ann. Chem.*, **145**, 67 (1868).

[8] J. S. Anderson, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 971.

[9] J. S. Anderson, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 1042.

[10] M. S. Kharash, R. C. Seyler et F. R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 882 (1938).

[11] W. M. Mac Nevin et S. A. Giddings, *Chem. and Ind.*, **1960**, 1191.

[12] O. E. Bänder, W. Berndt, L. Hörnig, W. Riemenschneider, W. Smidt et U. Schwenk (Consortium für Elektrochemische Ind. GmbH, München), D.B.P. 1 118 183, 30 Nov. 1961 ; *Chem. Abstr.*, **57**, 667 1962).

L'acte primaire de réaction, l'activation de l'éthylène, a lieu à la suite du complexage avec la composante catalytique $PdCl_2$, par participation des électrons π de la double liaison (réaction I). Le complexe π formé a une structure dimère $(PdCl_2 \cdot C_2H_4)_2$, comme il résulte des déterminations de poids moléculaire, densité électronique,[10] spectroscopie en U.V. et I.R.[13,14]

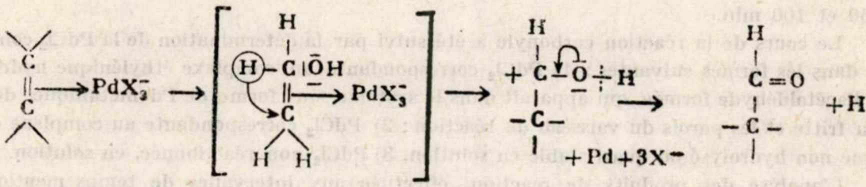
Des recherches entreprises dans le but de préciser les étapes limitatives ainsi que le mécanisme de réaction ont été effectuées par J. Smidt et collab.,[1-4] K. I. Matveev et collab.[15] et I. I. Moiseev et collab.[16] Dans les conditions de réaction effectuées par les chercheurs mentionnés, on n'a pas pu isoler les étapes intermédiaires, on n'a pas réussi à préciser le bilan de transformation de la $PdCl_2$ et on ne connaît pas de données sur la stabilité du complexe oléfine- $PdCl_2$ dans le milieu de réaction.

Les études concernant le mécanisme de la réaction d'hydrolyse du complexe π, avec formation de l'acétaldéhyde et du Pd métallique, ont conduit à la proposition de différents mécanismes de réaction.

Dans des études antérieures sur la décomposition hydrolytique du sel Zeise $K(PtCl_3 \cdot C_2H_4)$, élaborées par J. Chatt et C. N. Duncanson,[14] on considère qu'il se forme comme produit intermédiaire l'alcool éthylique, qui est ensuite déhydrogéné à l'acétaldéhyde, dans des solutions de $PdCl_2$.

J. R. Joy et M. Orchin[17] considèrent que, dans cette réaction, il ne se forme point d'alcool éthylique.

Les récentes études de J. Smidt[2-4] considèrent que, dans la réaction d'hydrolyse du complexe éthylénique, il ne s'agit point de l'alcool comme intermédiaire et que l'hydrolyse se produit par une attaque nucléophile de l'ion OH^- sur l'oléfine, avec l'élimination de l'ion hydrure, à la suite du rompement de la liaison OH^-. L'oxygène nécessaire à l'oxydation de l'oléfine est donc fourni par l'eau du milieu de réaction, tandis que les quatre atomes d'hydrogène de l'oléfine restent plus loin dans la molécule de l'oléfine. On donne ci-dessous le schéma de ce mécanisme :



I. I. Moiseev et collab.[16] considèrent qu'il se produit une interaction entre le complexe et la molécule d'eau du milieu de réaction, avec la formation d'un complexe organo-métallique. En présence de l'eau, ce der-

---

[13] D. B. Powell et N. Sheppard, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2519.

[14] J. Chatt et L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2939.

[15] K. I. Matveev, A. M. Osipov, V. F. Odiakov, Iu. V. Suzdalnitzkaia, I. F. Buhtoiarov et O. A. Emelianova, *Kinetika i kataliz*, **3**, 661 (1962).

[16] I. I. Moiseev, M. N. Vargaftik et Ia. K. Syrkin, *Doklady Akad. nauk S.S.S.R.*, **133**, 377 (1960) ; *Ibid.*, **153**, 140 (1963).

[17] J. R. Joy et M. Orchin, *Z. anorg. Chem.*, **365**, 236 (1960).

nier se transforme en alcool vinilyque par l'intermédiaire d'un complexe actif cyclopentadiénique. On relève de même, la formation, dans le stade initial, de certains aquocomplexes, qui subissent l'hydrolyse dans la deuxième étape du processus.

Dans nos recherches, nous avons cherché à obtenir quelques informations sur les étapes de formation et d'hydrolyse du complexe $PdCl_2$-éthylène, dans la réaction carbonyle, en considérant qu'elles peuvent nous fournir certaines indications sur le mécanisme du processus global d'oxydation de l'éthylène à l'acétaldéhyde.

A notre connaissance, aucune étude n'a été publiée sur l'identification du complexe intermédiaire, produit infiniment instable dans un milieu aqueux. En utilisant une certaine technique expérimentale, nous avons réussi à établir le rapport quantitatif entre le complexe éthylénique hydrolysé et non hydrolysé, en fonction du temps, de la température et de la concentration de la solution catalytique pure ($PdCl_2$) ou en mélange avec des agents oxydo-réducteurs ($CuCl_2$, $FeCl_3$).

La méthode utilisée met en évidence les deux étapes initiales du processus, la formation et l'hydrolyse du complexe, en précisant quantitativement l'influence des facteurs de freinage de la réaction carbonyle.

Nous avons utilisé trois systèmes catalytiques :

Système I — Solution de $PdCl_2$ (2,86% et 4,76%)

Système II — Solution binaire de $PdCl_2$ et $CuCl_2$

Système III — Solution ternaire de $PdCl_2 + CuCl_2 + FeCl_3$

PARTIE EXPÉRIMENTALE

On introduit la solution du catalyseur dans le vaisseau de réaction, thermostaté. L'éthylène purifiée est introduite par barbotage à l'aide d'une fritte G_4, dans le vaisseau de réaction.

On a effectué les expériences en système dynamique, à un débit constant, de 1 litre/h éthylène. On a travaillé aux températures de 10, 50, 95° et avec les temps de réaction de 10, 30, 50 et 100 min.

Le cours de la réaction carbonyle a été suivi par la détermination de la $PdCl_2$ consommée, dans les formes suivantes : 1) $PdCl_2$ correspondante au complexe éthylénique hydrolysé ou à l'acétaldéhyde formée, qui apparaît dans le système sous forme de Pd métallique, déposé sur la fritte et les parois du vaisseau de réaction ; 2) $PdCl_2$ correspondante au complexe éthylénique non hydrolysé ou quasi stable en solution. 3) $PdCl_2$ non réactionnée, en solution.

L'analyse des produits de réaction, effectuée aux intervalles de temps mentionnés ci-dessus, pour chaque température et système catalytique, a été faite de la manière suivante :

Au moment où l'on cesse d'introduire l'éthylène, on enlève immédiatement la solution catalytique par filtrage. On obtient la solution filtrée I. Le palladium métallique, retenu sur la fritte, correspond stoechiométriquement à l'acétaldéhyde formée. Après dissolution, il est dosé soit photocolorimétriquement, soit par précipitation avec diméthylglioxyme.

La solution filtrée contient $PdCl_2$ non réactionnée, ainsi que $PdCl_2$ liée sous forme de complexe éthylénique non hydrolysé (quasi stable). Par l'hydrolyse à l'eau, le complexe quasi stable se décompose quantitativement, en déposant Pd métallique. Après filtrage, on obtient la solution filtrée II. Le résidu de Pd métallique, correspondant au complexe non hydrolysé $(PdCl_2.C_2H_4)_2$ est dosé comme plus haut.

La solution filtrée II contient $PdCl_2$ non réactionnée, qui est dosée séparément.

Cette méthode permet de mettre en évidence la phase du complexe éthylénique du Pd. La réaction est ainsi contrôlée par le bilan de $PdCl_2$ dans les deux étapes de transformation : complexe hydrolysé et non hydrolysé.

Dans le système I, on a utilisé comme catalyseur des solutions chlorhydriques de $PdCl_2$, à la composition :

Système I

a) $PdCl_2 = 2{,}86\,\%$
$[Cl^-] = 2{,}26\,\%$
$[Cl^-]/[PdCl_2] = 0{,}79$

b) $PdCl_2 = 4{,}76\,\%$
$[Cl^-] = 3{,}77\,\%$
$[Cl^-]/[PdCl_2] = 0{,}79$

Les concentrations des solutions ont été choisies de sorte que le rapport $[Cl^-]/[PdCl_2]$ soit constant et égal à 0,79, pour les deux cas.

Dans les figures 1 et 2 on a représenté les isothermes de formation de l'acétaldéhyde, c'est-à-dire du complexe hydrolysé, calculées en $PdCl_2$, correspondant au Pd métallique formé pour ces deux concentrations.

On observe que l'influence de la concentration de la solution catalytique est beaucoup plus marquée à la température de 10°, s'atténuant à mesure que la température et le temps de contact s'élèvent. La quantité d'acétaldéhyde formée est maximum pour les deux concentrations, à la température de 95°, en dépassant 80 %, dès les premières 10 minutes de réaction.

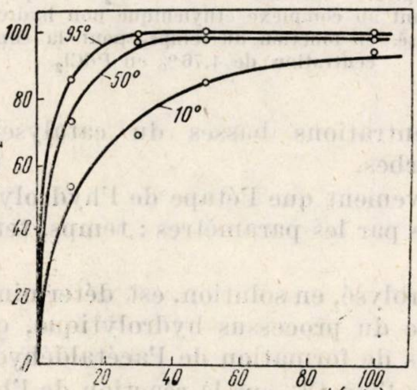


Fig. 1. — Variation de la $PdCl_2$ correspondant au complexe éthylénique hydrolysé, en fonction du temps, pour la concentration de 2,86 % en $PdCl_2$.

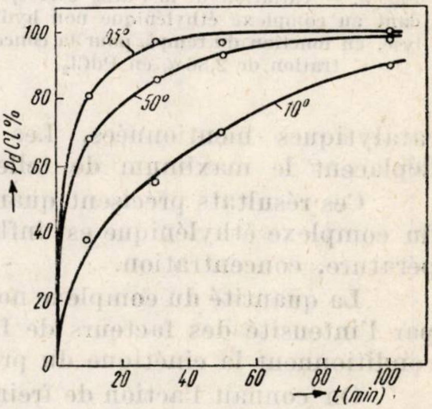


Fig. 2. — Variation de la $PdCl_2$ correspondant au complexe éthylénique hydrolysé, en fonction du temps, pour la concentration de 4,76 % en $PdCl_2$.

Dans les figures 3 et 4 sont inscrites les isothermes du complexe non hydrolysé (calculées en $PdCl_2$) mis en évidence par la méthode antérieurement décrite. On obtient des courbes à maximum, notamment pour les températures de 10 et 50°, ce qui indique que l'hydrolyse du complexe est favorisée par l'augmentation de la température et de la durée de réaction.

Ces résultats précisent les conditions favorables à l'existence en solution du complexe non hydrolysé (quasi stable), et, également, celles défavorables au processus d'hydrolyse, à savoir $t = 10°$, temps = 30 min., pour la concentration = 2,86% $PdCl_2$; $t = 10°$, temps = 10 min., pour la concentration = 4,76% $PdCl_2$.

Selon les diagrammes 5 (*a* et *b*), il s'agit d'une corrélation entre la marche de la réaction de formation de l'acétaldéhyde, comme résultat de l'hydrolyse rapide d'une fraction du complexe éthylénique formé, et la stabilité du complexe, exprimée en $PdCl_2$ correspondant au complexe non hydrolysé, dans des conditions identiques de réaction. La quantité, ainsi que la stabilité du complexe éthylénique non hydrolysé, diminuent par rapport à la durée et à la température, pour les deux concentrations catalytiques mentionnées. Les concentrations basses du catalyseur déplacent le maximum de telles courbes.

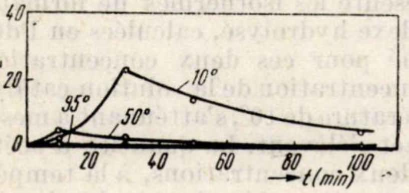


Fig. 3. — Variation de la $PdCl_2$ correspondant au complexe éthylénique non hydrolysé, en fonction du temps, pour la concentration de 2,86% en $PdCl_2$.

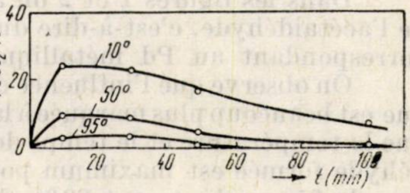


Fig. 4. — Variation de la $PdCl_2$ correspondant au complexe éthylénique non hydrolysé, en fonction du temps, pour la concentration de 4,76% en $PdCl_2$.

Ces résultats précisent quantitativement que l'étape de l'hydrolyse du complexe éthylénique est influencée par les paramètres : temps, température, concentration.

La quantité du complexe non hydrolysé, en solution, est déterminée par l'intensité des facteurs de freinage du processus hydrolytique, qui conditionnent la cinétique du processus de formation de l'acétaldéhyde.

On connaît l'action de freinage de l'ion Cl^- sur la réaction de l'hydrolyse du complexe ($PdCl_2$ · éthylène) [4]. Ceci nous a déterminé d'étudier la transformation simultanée de la $PdCl_2$ en complexe éthylénique, aisément hydrolysable, ainsi qu'en complexe non hydrolysable, en fonction de la concentration de Cl^- du milieu réactant et de la valeur du rapport $[Cl^-]/[PdCl_2]$, également.

Dans ce but, nous avons utilisé des systèmes redox pluricomposants, contenant $CuCl_2$ et $FeCl_3$, comme il s'utilise dans la pratique industrielle. Ces additifs, comme on le sait, sont nécessaires pour élever la vitesse de réformation du composant catalytique, par la transformation du Pd métallique en $PdCl_2$ (conformément à la réaction II *c*).

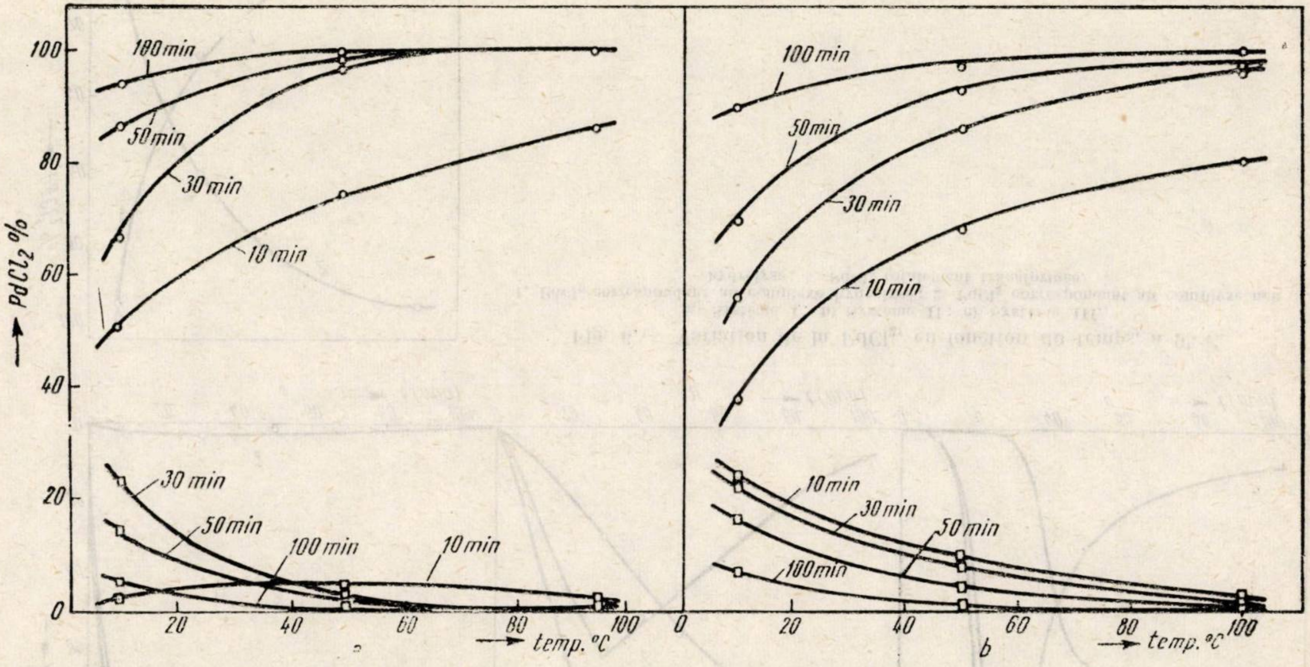


Fig. 5. — Variation de la $PdCl_2$, correspondant au complexe éthylénique hydrolysé et non hydrolysé, en fonction de la température. a) concentration de la solution du catalyseur 2,86 % $PdCl_2$; b) concentration de la solution du catalyseur 4,76 %.

○ $PdCl_2$ du complexe éthylénique hydrolysé ; □ $PdCl_2$ du complexe éthylénique non hydrolysé.

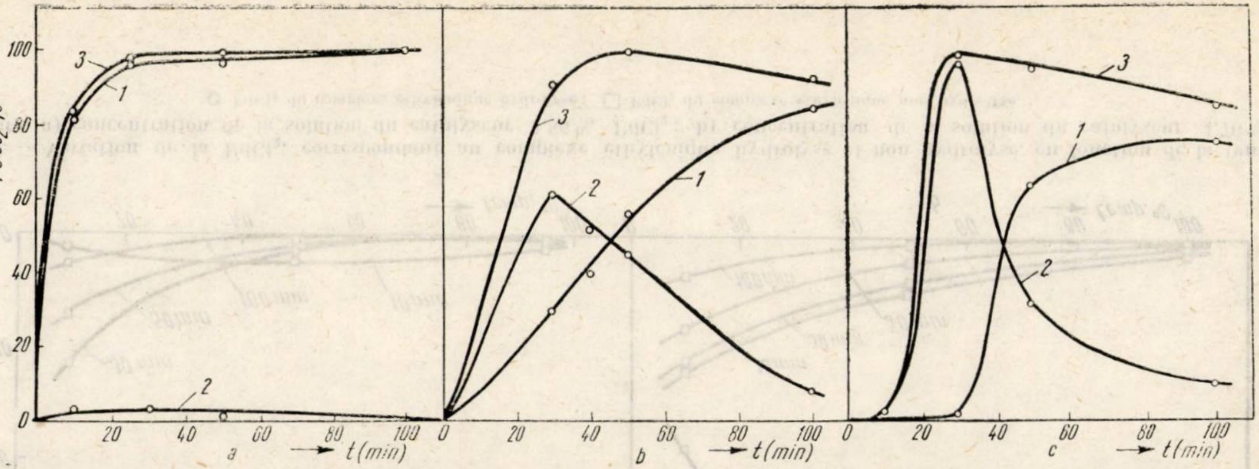


Fig. 6. — Variation de la PdCl$_2$, en fonction du temps, à 95°C.

a) Système I ; b) Système II ; c) Système III.

1, PdCl$_2$ correspondant au complexe hydrolysé ; 2, PdCl$_2$ correspondant au complexe non hydrolysé ; 3, PdCl$_2$ totalement transformée.

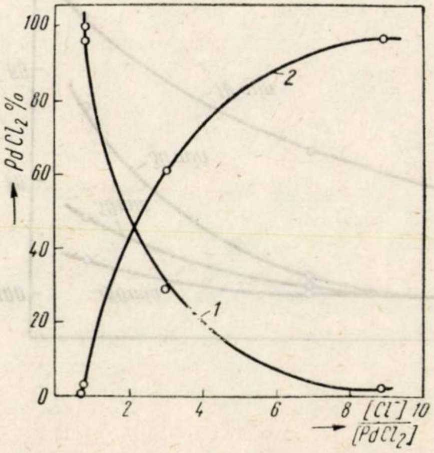


Fig. 7. — Variation de la PdCl$_2$, en fonction de la valeur du rapport [Cl$^-$]/[PdCl$_2$].

1, PdCl$_2$ du complexe hydrolysé ; 2, PdCl$_2$ du complexe non hydrolysé.

Les systèmes utilisés ont eu la composition suivante :

Système II		*Système III*	
$PdCl_2$	= 4,76%	$PdCl_2$	= 0,5%
$CuCl_2$	= 22,0%	$CuCl_2$	= 3,95%
$[Cl^-]$	= 13,28%	$FeCl_3$	= 1,43%
$[Cl^-]/[PdCl_2]$	= 2,92	$[Cl^-]$	= 4,43%
		$[Cl^-]/[PdCl_2]$	= 8,83

On a étudié les deux systèmes à la température de 95°, dans des conditions favorables à l'hydrolyse du complexe π, $PdCl_2$-éthylène, ainsi qu'à la transformation de la $PdCl_2$. Les résultats, inscrits sur le diagramme 6 (*a*, *b*, *c*), indiquent le bilan de la $PdCl_2$,,exprimé en complexe éthylénique hydrolysé (courbe 1), complexe éthylénique non hydrolysé (courbe 2), ainsi qu'en $PdCl_2$ totalement transformée (courbe 3). On remarque un net accroissement de la stabilité du complexe π non hydrolysé (quasi stable, à partir du système I vers le système III, avec un maximum caractéristique pour les systèmes II et III, à la durée de réaction de 30 min. Dans le même sens, la quantité du complexe hydrolysé diminue à partir de 100% pour le système I jusqu'à 84,50% pour le système II et 75,60% pour le système III. La durée choisie pour chaque réaction mentionnée ci-dessus a été de 100 min.

Ces résultats indiquent la dépendance de la stabilité du complexe non hydrolysé, avec la valeur du rapport $[Cl^-]/[PdCl_2]$ et non pas avec la concentration exclusive des ions Cl^- de la solution. La valeur de 8,85 de ce rapport caractérise le facteur qui présente l'intensité maximum de freinage de la réaction d'hydrolyse du complexe, ainsi que de la formation de l'acétaldéhyde.

Le diagramme de la figure 7 établit la relation de covariation entre le complexe éthylénique hydrolysé et non hydrolysé, en fonction de la valeur du rapport $[Cl^-]/[PdCl_2]$ pour les conditions suivantes : $t = 95°$; durée de la réaction : 30 min. Dans ces conditions, l'équilibre de la dissociation hydrolytique du complexe éthylénique $PdCl_2$-éthylène est quantitativement déplacé vers la formation de l'aldéhyde acétique pour des valeurs basses du rapport $[Cl^-]/[PdCl_2] < 1$ (courbe 1). Par contre, la stabilité du complexe en solution est déterminée par des valeurs élevées du rapport $[Cl^-]/[PdCl_2] > 9$ (courbe 2).

DISCUSSION DES RÉSULTATS ET CONSIDÉRATIONS SUR LE MÉCANISME DE LA RÉACTION CARBONYLE

Les résultats expérimentaux obtenus, en ce qui concerne la variation en pourcentage du complexe $PdCl_2$-oléfine, stabilisé, non hydrolysé, par rapport aux facteurs physiques de la réaction, se traduisent par les remarques suivantes :

— dans les systèmes simples, $PdCl_2$-oléfine-eau et HCl, la quantité du complexe non hydrolysé s'accumule dans le milieu réactant dans la première période du processus, tandis que la réaction d'hydrolyse découle à une vitesse lente, notamment pour des températures sous 50°. Selon la figure 4, on remarque la quantité maximum du complexe à 10° (23,8% $PdCl_2$ complexée), 10 min. après le début de la réaction ;

— dans le système binaire $PdCl_2 + CuCl_2 +$ eau, ce phénomène est encore plus évident. A 30 min. après le début de la réaction, à la température de 95°, 60,7% de la $PdCl_2$ se trouve sous forme de complexe π, $PdCl_2$-éthylène, non hydrolysé, 29,5% de la $PdCl_2$ est sous forme de complexe hydrolysé et 9,8% de la $PdCl_2$ n'est pas transformée ;

— dans le système ternaire $PdCl_2 + CuCl_2 + FeCl_3$, une quantité de 96,45% $PdCl_2$ se trouve sous forme de complexe éthylénique non hydrolysé (95° et 30 min. durée de réaction).

Cette première période de réaction, 0—30 min., est caracterisée (fig. 6 — *a*, *b*, *c*) par la formation et la stabilité du complexe, dont une faible quantité subit l'hydrolyse. Dans les conditions de ces deux systèmes catalytiques (II et III), les vitesses de formation et d'hydrolyse du complexe augmentent à partir de II vers III.

D'après les recherches mentionnées, il résulte que la présence des ions H^+ et Cl^- dans certaines concentrations, dans le milieu réactant, exerce une action de freinage sur la réaction de formation et d'hydrolyse du complexe π, $PdCl_2$-éthylène.

Par dilution à l'eau de la solution contenant le complexe π non hydrolysé, il précipite spontanément et totalement le Pd métallique, comme suite de l'hydrolyse du complexe, ou bien de la formation de l'acétaldéhyde.

Dans ce cas, il s'agit d'une diminution de la concentration des ions Cl^- et H^+, qui favorise la réaction d'hydrolyse.

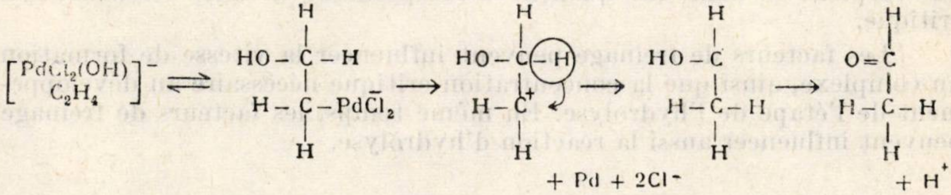
Selon nos données expérimentales, il résulte que l'halogène exprimé comme rapport $[Cl^-]/[PdCl_2]$ exerce une puissante action de freinage sur l'hydrolyse du complexe π, $PdCl_2$-éthylène.

Pour les systèmes étudiés aux concentrations élevées d'ions Cl^- (systèmes II et III), l'évolution du processus comprend deux périodes : une première période de formation et accumulation du complexe non hydrolysé, jusqu'à une certaine concentration d'équilibre et une deuxième période, caractéristique pour la réaction d'hydrolyse. L'hydrolyse se produit à une vitesse plus petite, par comparaison à la vitesse de formation du complexe.

Ces observations nous déterminent à considérer que la période initiale du processus est dominée par l'équilibre de formation du complexe, en milieu aqueux acide, par une substitution des ligants du Pd, conformément aux réactions :

$$PdCl_4^{2-} + 2\ H_2O \rightleftharpoons \begin{bmatrix} PdCl_2(OH) \\ H_2O \end{bmatrix}^- \overset{C_2H_4}{\rightleftharpoons} \begin{bmatrix} PdCl_2(OH) \\ (C_2H_4) \end{bmatrix}^- + H_2O + \quad \text{I}$$
$$+ H^+ + 2Cl^-$$

Au moment où le complexe atteint la concentration critique de l'équilibre, se produit son hydrolyse, suivant les diagrammes de la figure 6. L'hydrolyse est déterminée par un réarrangement électronique du complexe, qui conduit à l'addition nucléophile du ligant OH^- du palladium, au carbone oléfinique ; ceci, comme conséquence de l'existence de la liaison métal-oléfine. A la suite, le mécanisme découle ainsi (conformément au schéma proposé par J. Smidt) :



Dans les conditions des systèmes aux valeurs basses du rapport $[Cl^-]/[PdCl_2]$ et aux concentrations réduites en H^+ (système I), la concentration critique du complexe est immédiatement atteinte et l'hydrolyse se produit dans une grande mesure simultanément à la formation du complexe.

Si, dans la solution initiale se trouvent, à haute concentration, les facteurs de freinage, ils exercent une double action, de ralentissement de la réaction de formation du complexe, d'atteinte de la concentration critique, ainsi qu'un ralentissement de l'hydrolyse. Ces résultats sont également exprimés par les données du tableau 1 :

Tableau 1

Bilan de transformation de la $PdCl_2$

Système catalytique	conc. %	$[Cl^-]$ %	$[Cl^-]/[PdCl_2]$	$PdCl_2$ %		
				complexe hydrolysé	complexe non hydrolysé	non transformée
I Sol. $PdCl_2$	2,86	2,26	0,79	100,0	0,0	0,0
	4,76	3,77	0,79	96,6	3,0	0,4
II Sol. $PdCl_2$	4,7	13,28	2,92	29,5	60,7	9,8
$CuCl_2$	22					
III Sol. $PdCl_2$	0,5					
$CuCl_2$	3,95	4,43	8,85	1,96	96,45	1,59
$FeCl_3$						

La cinétique du processus est conditionnée par les deux effets ; les deux réactions peuvent devenir limitatives pour la réaction globale.

En conclusion, nous considérons que l'étape initiale du processus d'oxydation de l'éthylène à l'acétaldéhyde, processus catalysé par la $PdCl_2$ en solution, implique la formation du complexe π $PdCl_2$-éthylène, dans une concentration critique bien définie. La vitesse pour atteindre cette concentration est principalement déterminée par la valeur du rapport $[Cl^-]/[PdCl_2]$, par la concentration de l'H^+ en solution, ainsi que par la température de travail.

La deuxième étape, l'hydrolyse, sera conditionnée par l'existence du complexe π, dans une quantité correspondant à cette concentration critique.

Les facteurs de freinage peuvent influencer la vitesse de formation du complexe, ainsi que la concentration critique nécessaire au développement de l'étape de l'hydrolyse. En même temps, les facteurs de freinage peuvent influencer aussi la réaction d'hydrolyse.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 617 – 623 (1965)

THIAZOLE. XII. [*]

NITRIERUNGSREAKTION IN DER PHENYLTHIAZOLREIHE

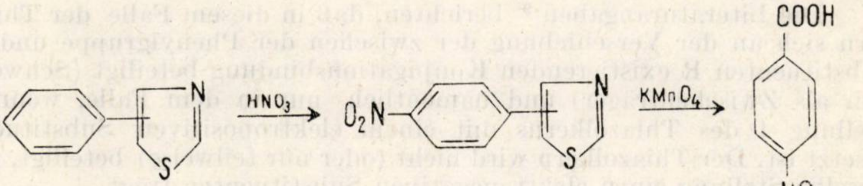
ALEXANDRU SILBERG, ANDRÁS BENKÖ und I. ATTILA PÁNCZÉL

Aus dem Laboratorium für Organische Chemie an der Chemischen Fakultät
der Universität Babeş-Bolyai, Cluj

Eingegangen am 1. Dezember 1964

Es wurde der Orientierungseffekt der am Thiazolring befindlichen Substituenten bei der Nitrierungsreaktion des Phenylthiazols untersucht. Die Nitrierung der 2-R-4-Phenylthiazolderivate wurde ausgeführt. Man stellte fest, daß unabhängig von der Natur des Substituenten R, die Nitrogruppe stets in die *para*-Stellung des Phenylringes eintritt.

Gemäß den bisherigen Literaturangaben [1, 2] wird die Nitrierungsreaktion bei den unsubstituierten Phenylthiazolen stets die *para*-Nitroderivate liefern und zwar unabhängig von der Stellung in welcher sich der Phenyl- zum Thiazolring befindet. Ein solches Verhalten wird verständlich, wenn man das Thiazol als einen Substituenten erster Klasse am Benzolkern betrachtet.



Bei der Nitrierung der im Thiazolring mit Substituenten erster Klasse substituierten Phenylthiazole, wird die Nitrogruppe immer in die

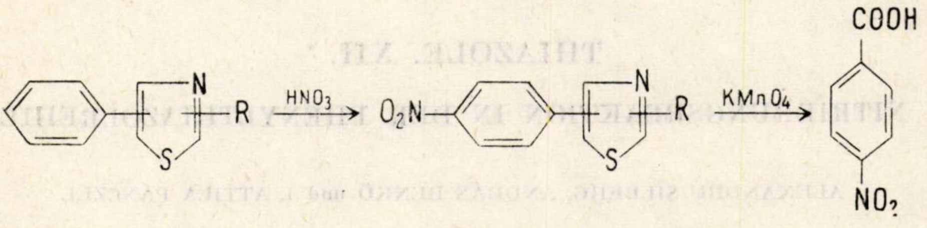
---

[*] XI. Mitteilung, AL. SILBERG und Z. FRENKEL, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, (unter Druck).

[1] B. S. FRIEDMAN, M. SPARKS und R. ADAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 2262 (1937).

[2] H. ERLENMEYER, C. BECKER, E. SORKIN, H. BLOCH und E. SUTER, *Helv. Chim. Acta*, **30**, 2058 (1947).

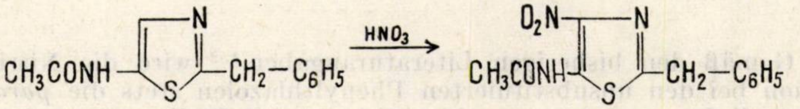
para-Stellung zum Benzolring eintreten, unabhängig von der Stellung der anwesenden Substituenten.



R : $-CH_3$ [1, 3, 4]
$-CH_2Cl$ [1]
$-OR$ [5]

Im Falle der 2-Chlor* bzw. 2-Amino-4-phenylthiazole[6, 7] wird die Nitrierung in *para*-Stellung des Phenyls stattfinden, gleichzeitig wird aber der Thiazolring in der Stellung 5 nitriert. Der Eintritt der elektronenliefernden Gruppen erleichtert also die elektrophile Substitution in Stellung 5.

Ist die konjugierte Doppelbindung zwischen Phenyl- und Thiazolring unterbrochen, so tritt die Nitrogruppe in den Thiazolring ein und zwar in die Stellung 4, wenn 5 besetzt ist.[8]



Wir haben die Nitrierungsreaktion des 2-Phenyl-4-R-thiazols und des 4-Phenyl-2-R-thiazols untersucht, wo R ein Substituent erster oder zweiter Klasse ist.

Die Literaturangaben[9] berichten, daß in diesem Falle der Thiazolkern sich an der Verschiebung der zwischen der Phenylgruppe und den Substituenten R existierenden Konjugationsbindung beteiligt (Schwefelatom als Zwischenträger) und namentlich nur in dem Falle, wenn die Stellung 4 des Thiazolkerns mit einem elektropositiven Substituenten besetzt ist. Der Thiazolkern wird nicht (oder nur teilweise) beteiligt, wenn dieselbe Stellung einen elektronegativen Substituenten trägt.

---

[3] A. H. Cook, I. M. Heilborn und K. I. Reed, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 182.

[4] E. D. Sych, *Ukrain, khim. Zhur.*, **25**, 344 (1959); *Chem. Abstr.*, **54**, 5619 (1960).

[5] S. G. Fridman, *Zhur. obshchei Khim.*, **24**, 909, 970, 1059 (1954).

* Im Falle des 2-Chlor-4-phenylthiazols läßt der Thiazolring sich nur unter ziemlich energischen Bedingungen nitrieren (bei 50° mit Salpetersäure) im Überschuß.

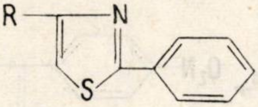
[6] G. Vernin und I. Metzger, *Bull. Soc. chim. France*, **1963**, 2498.

[7] I. B. Dickey, E. B. Towne und M. S. Bloom, *J. Org. Chem.*, **24**, 187 (1959).

[8] A. H. Cook, I. M. Heilborn, A. L. Levy, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 1594.

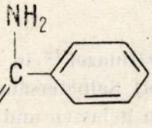
[9] E. D. Sych und L. R. Umanckaya, *Zhur. obshchei Khim.*, **33**, 80 (1963).

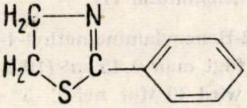
1. Im Falle der Derivaten vom Typus :

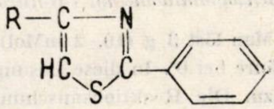


– wenn R ein elektronenabstoßendes Radikal ist, wird die Substitution am Benzolkern in der *para*-Stellung stattfinden;

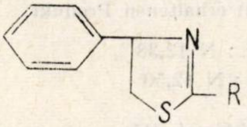
– wenn R elektronenanziehenden Charakter besitzt, z. B. : —CHO, —COOH [10] oder — COCH$_3$ [11] (in diesem Falle nimmt das Schwefelatom keinen Anteil an der Konjugation), wird die Nitrierung in analoger Weise in die elektrophile Substitution des Benzamids oder 2-Phenyl-thiazolin-2, [12] dirigiert, bzw. sie wird am Benzolkern in der *meta*-Stellung erfolgen :







2. Im Falle der Derivaten vom Typus :

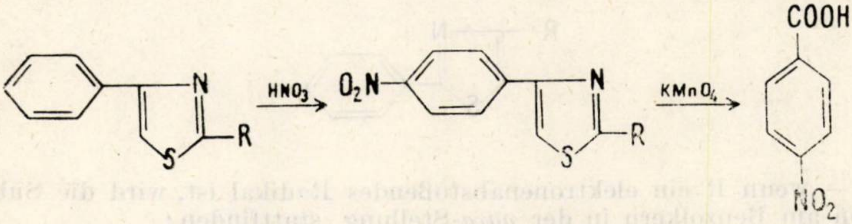


Der Thiazolkern wird mittels des Schwefelatoms an der Verschiebung der konjugierten Bindung beteiligt. Der Konjugationseffekt wird verstärkt bzw. geschwächt, je nach der Natur des Substituenten R; er führt jedoch zur Erhöhung der Elektronendichte in der *para*-Stellung des Benzolkerns und folglich zur Substitutionsorientierung in dieser Stellung.

Weder nach Literaturangaben noch im Verlauf unserer Versuche konnten wir das *ortho*-Nitroderivat auf keinerlei Weise, wahrscheinlich wegen einiger Raumhindernisse, darstellen.

[10] Al. Silberg, Z. Frenkel und L. Cormoș, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem*, **1963**, 273.
[11] Al. Silberg und A. Benkö, *Chem. Ber.*, **97**, 1915 (1964).
[12] S. H. Babcock und R. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 2260 (1937).

Unsere Untersuchungen bringen die Resultate folgender Nitrierungsreaktion vor:



R : $-CH_2NHCOC_6H_5$
$-CH_2OCOC_6H_5$
$-CH_2OH$
$-CHOH-CH_3$
$-Cl$

$-SCOCH_3$
$-CH{=}CH\ COOC_2H_5$
$-CH{=}CH-COOH$
$-COCH_3$
$-COOH$

VERSUCHSTEIL

*2-Benzoylaminomethyl-4-*p*-nitrophenylthiazol* (I)

a) Man löst 3 g (10, 2 mMol) 2-Benzoylaminomethyl-4-phenylthiazol[13] in 25 ml konz. Schwefelsäure bei 0°. In diese Lösung fügt man 0,45 ml (10,2 mMol) Salpetersäure (D = 1,5) bei-5° hinzu. Die Reaktionsmischung wird 30 Min. bei 0 – 5° stehen gelassen und danach auf Eis gegossen. Man filtriert den weißen abgeschiedenen Niederschlag und kristallisiert aus Äthanol oder Eisessig um. Schmp. 204°. Ausb. 80%.

b) 2,44 g (10 mMol) ω-Brom-*p*-nitroacetophenon und 1,94 g (10 mMol) Hippursäuretioamid werden 5 Min. am Rückflußkühler in 25 ml Methanol gekocht, der gebildete Niederschlag abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. fast quantitativ. Schmp. 208°, keine Schmp.-Depression mit dem nach *a*) erhaltenen Produkt.

$C_{17}H_{13}N_3O_3S$ (339,4) *Ber.*: N 12,38
Gef.: N 12,59

*2-Aminomethyl-4-*p*-nitrophenylthiazol* (II)

Man kocht 1 g (2,94 mMol) I in wäßriger Schwefelsäure (5,2 ml H_2SO_4 und 7,8 ml H_2O) am Rückflußkühler 10 Min. Nach dem Erkalten und Neutralisieren wird der gebildete Niederschlag filtriert und aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 114°. Ausb. 70%.

$C_{10}H_9N_3O_2S$ (235,3) *Ber.*: N 17,85
Gef.: N 17,64

*2-Benzoyloxymethyl-4-*p*-nitrophenylthiazol* (III)

a) Man löst 1 g (3,38 mMol) 2-Benzoyloxymethyl-4-phenylthiazol[14] bei 0° in 5 ml konz. H_2SO_4. Der gekühlten Lösung (–5°) wird 0,21 ml (3,3 mMol) HNO_3 (D = 1,4) zugefügt. Man läßt die Mischung 15 Min. auf 0 – 5° stehen und gießt auf Eis. Der abgeschiedene Niederschlag wird filtriert und aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 156 – 157°. Ausb. 75%.

[13] T. B. Johnson und C. Burnham, *J. Amer. Chem. Soc.*, **47**, 234 (1925).
[14] I. F. Olin und T. B. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 1470 (1931).

b) Durch Kondensation des ω-Brom-*p*-nitroacetophenons mit Benzoyloxyessigsäuretioamid in Äthanol wurde III hergestellt.[5], [15] Schmp. 156–157°, keine Schmp.-Depression mit dem nach *a*) erhaltenen Produkt.

*2-Hydroxymethyl-4-*p*-nitrophenylthiazol* (IV)

a) Man löst 1 g (5,23 mMol) 2-Hydroxymethyl-4-phenylthiazol [14] bei 0° in 15 ml konz. H_2SO_4, die Lösung wird unter 0° gekühlt und man fügt 0,5 ml (10, 5 mMol) NHO_3 ($D = 1,5$) hinzu. Die Mischung wird auf Zimmertemperatur gebracht und danach auf Eis gegossen. Der ölige Niederschlag erstarrt nach dem Neutralisieren mit NH_4OH. Man filtriert und kristallisiert aus Äthanol um. Schmp. 196–197°. Ausb. 65%.

b) Durch die basische Hydrolyse von 2-Benzoyloxymethyl-4-*p*-nitrophenylthiazol (III) (dargestellt nach [15]) isoliert man IV. Schmp. 195–196°, keine Schmp.-Depression mit dem nach *a*) erhaltenen Produkt.

*1-[4-*p*-Nitrophenyl)-thiazolyl-(2)]-äthanol-(1)* (V)

a) Man löst 1 g (4,87 mMol) 1-[4-(Phenyl)-thiazolyl-(2)]-äthanol-1 [14] in 15 ml konz. H_2SO_4 bei 0°, kühlt diese Lösung unter 0° und fügt 0,5 ml (10 mMol) HNO_3 ($D = 1,5$) hinzu. Die Reaktionsmischung wird 10 Min. bei 0° und 10 Min. auf Zimmertemperatur belassen, danach auf Eis gegossen. Das ölige Produkt wird mit NH_4OH neutralisiert, bis zum Kochen erwärmt und in der Wärme filtriert. Man läßt das Filtrat erkalten. Es scheidet sich ein Niederschlag aus, der nach Umkristallisieren aus Wasser bei 121–122° schmilzt. Ausb. 60%.

b) Durch basische Hydrolyse von 1-[4-(*p*-Nitrophenyl)-thiazolyl-(2)]-äthylbenzoat (dargestellt durch Kondensieren nach [16]) erhält man V. Schmp. 121°, keine Schmp.-Depression mit dem nach *a*) erhaltenen Produkt.

*2-Chlor-4-*p*-nitrophenylthiazol* (VI)

Man löst 2 g (10,22 mMol) 2 Chlor-4-phenylthiazol [17] in 10 ml konz. H_2SO_4 bei 0° und nitriert die Lösung mit 0,42 ml (10,2 mMol) HNO_3 ($D = 1,5$). Die Reaktionsmischung wird 15 Min. bei 0° danach 15 Min. bei Zimmertemperatur belassen und wird auf Eis gegossen. Der gebildete weiße Niederschlag schmilzt nach Filtrieren und Umkristallisieren aus Äthanol bei 137,5°. Ausb. 86%.

$C_9H_5ClN_2O_2S$ (240,7) *Ber.*: N 11,63
Gef.: N 11,85

2-S-Acetyl-mercapto-4-phenylthiazol (VII)

Man kocht 3 g (15,52 mMol) 2-Mercapto-4-phenylthiazol [18] mit 30 ml Essigsäureanhydrid 2 Std. am Rückflußkühler. Nach Filtrieren und Erkalten gießt man die Lösung in 100 ml Wasser. Der gebildete zuerst ölige Niederschlag wird bald fest. Man filtriert, kristallisiert aus Methanol um. Weiße Blättchen. Schmp. 89–90°. Ausb. 65%.

$C_{11}H_9NOS_2$ (235,3) *Ber.*: N 5,95
Gef.: N 6,04

---

[15] S. Tatsuoko und H. Hitonui, *J. Pharm. Soc. Japan*, **73**, 331 (1953).
[16] Al. Silberg und A. Benkö, *Chem. Ber.*, **97**, 3045 (1964).
[17] D. S. Bariana, H. S. Sachdev und K. S. Narang, *J. Indian Chem. Soc.*, **32**, 427 (1955); *Chem. Abstr.*, **50**, 10711h (1956).
[18] I. Miolatti, *Gazz. chim. Ital.*, **23**, I, 575 (1893).

Nitrierung von VII

Bei dieser Reaktion, die man mit der stöchiometrischen Menge der Salpetersäure bei — 15° durchgeführt hat, entwickelt sich energisch SO_2. Das Endprodukt schließt als Hauptbestandteil das 4-*p*-Nitrophenylthiazol [19] ein. Dieses war durch oxydativen Abbau des Rohproduktes der Nitrierungsreaktion identifiziert, nämlich durch die Isolierung als Abbauprodukt der *p*-Nitrobenzoesäure sowie durch den Schmp. 179° (Lit. 180°). Das 4-*p*-Nitrophenylthiazol wurde mittels 4-Phenyl-2-thiazolylsulfonsäure dargestellt.

β-[*4-(Phenyl)-thiazolyl-(2)*]-*acrylsäure* (VIII)

Man erhitzt 5 g (26,42 mMol) 2 Formyl-4-phenylthiazol,[14] 3,1 g (29,7 mMol) Malonsäure, 23 ml Pyridin und 2 ml Piperidin zuerst auf dem Wasserbad 6 Std. und schließlich auf dem Ölbad bei 120—125°, 90 Min. Nach Erkalten wird die Lösung mit verd. HCl angesäuert, der gefällte Niederschlag filtriert und aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 199—200°. Ausb. 80%.

$C_{12}H_9NO_2S$ (231,3) *Ber.* : N 6,06
Gef. : N 6,06

Äthylester der β-[*4-(Phenyl)-thiazolyl-(2)*]-*acrylsäure* (IX)

In eine bis zum Rückfluß erwärmte Mischung von 2 g (8,64 mMol) VIII und 50 ml abs. Äthanol leitet man trockenen Chlorwasserstoff 1 Stunde lang ein. Nach dem Entfernen des Äthanols, wird die Lösung mit wenig Wasser verdünnt, der gefällte Niederschlag filtriert und mit Natriumkarbonatlösung gewaschen. Umkristallisiert aus Methanol schmilzt der Ester bei 73°. Ausb. 75%.

$C_{14}H_{13}NO_2S$ (259,3) *Ber.* : N 5,40
Gef. : N 5,69

β- [*4-*(p-*Nitrophenyl*)-*thiazolyl-(2)*]-*acrylsäure* (X)

a) Man löst 2 g (8,65 mMol) VIII in 10 ml konz. H_2SO_4 bei 0° und nitriert mit 0,37 ml (8,7 mMol) HNO_3 (D=1,5). Das Reaktionsgemisch wird 30 Min. lang auf Zimmertemperatur belassen und danach auf Eis gegossen. Der gefällte Niederschlg wird filtriert und aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 218°. Ausb. 86%.

b) Durch Kondensieren [20] des 2-Formyl-4-*p*-nitrophenylthiazols mit Malonsäure wurde die Verbindung X direkt hergestellt. Schmp. 218—219° ; keine Schmp.-Depression mit dem nach *a*) erhaltenen Produkt.

Äthylester der β-[*4-*(p-*Nitrophenyl*)-*thiazolyl-(2)*]-*acrylsäure* (XI)

a) Man löst 1 g (3,86 mMol) IX in 5 ml konz. H_2SO_4 bei 0° und nitriert mit 0,16 ml (3,86 mMol) HNO_3 (D = 1,5). Man läßt das Reaktionsgemisch 30 Min. bei Zimmertemperatur und dann gießt man auf Eis. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wird filtriert und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 132—133°. Ausb. 85%.

---

[19] E. Ochiai, Y. Tunoda, I. Nakayama und G. Masuda, *J. Pharm. Soc. Japan*, **59**, 228 (1939).

[20] Al. Silberg, A. Benkö und Gh. Csávássy, *Chem. Ber.*, **97**, 1684 (1964).

b) Man leitet trockenen HCl 3 Std. lang in eine Mischung von 2 g (7,24 mMol)X und 100 ml abs. Äthanol, die man am Rückflußkühler erwärmt. Nach dem Erkalten wird der gefällte Niederschlag filtriert und mit einer konz. Na_2CO_3-Lösung gewaschen, aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 80 %. Schmp. 133°, keine Schmp.-Depression mit dem nach *a*) erhaltenen Produkt.

$C_{14}H_{12}N_2O_4S$ (304,3) *Ber.* : N 9,20
Gef. · N 9,29

*2-Acetyl-4-*p*-nitrophenylthiazol* (XII)

a) Eine Lösung von 2 g (9,83 mMol) 2-Acetyl-4-phenylthiazol[14] in 10 ml wasserfreiem Chloroform wird mit einer Nitriermischung aus 0,42 ml (9,85 mMol) HNO_3 (D = 1,5) und 5 ml konz. H_2SO_4 bei 0° versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch zuerst 10 Min. bei —5—0°, dann 20 Min. bei Zimmertemperatur und danach gießt man auf Eis. Der gelbe Niederschlag wird filtriert und aus Essigsäure umkristallisiert. Schmp. 185°. Ausb. 80 %.

b) XII wurde auch durch Oxydation mit $Na_2Cr_2O_7$ des V dargestellt [16] Schmp. 185°, keine Schmp.-Depression mit dem nach *a*) erhaltenen Produkt.

*2-Carboxy-4-*p*-nitrophenylthiazol* (XIII)

a) Man löst 2 g (9,73 mMol) 2-Carboxy-4-phenylthiazol[21] in 20 ml kalter konz. H_2SO_4 und nitriert mit 0,42 ml (9,73 mMol) HNO_3 (D = 1,5). Man läßt die Mischung 30 Min. bei —5—0° stehen, dann bis zur Zimmertemperatur sich erwärmen und gießt sie schließlich auf Eis. Der gelbe Niederschlag wird filtriert. Schmp. 175—176°. Ausb. 78 %.

b) XIII wurde auch durch basische Hydrolyse von 2-Äthoxy-carbonyl-4-*p*-nitrophenylthiazol dargestellt. Diese letztere entsteht durch Kondensation von ω-Brom-*p*-nitroacetophenon mit Monothioxamsäure-äthylester.[22] Schmp. 1,75—176°.

c) XIII wurde auch durch Oxydation von 2-Formyl-4-*p*-nitrophenyl-thiazol mit Ag_2O dargestellt. Schmp. 176°, keine Schmp.-Depression mit den nach *a*) und *b*) erhaltenen Produkten.

XIII wird nach Erwärmen partiell dekarboxyliert und deshalb kann man nicht umkristallisieren.

Die Stellung der Nitrogruppe der Nitrophenylthiazol-Verbindungen wurde mittels dem oxydativen Abbau bestimmt.

Man erhitzt 0,5 g Nitrophenylthiazol in 40 ml Wasser 0,5 ml NaOH (10 %) und 2 g $KMnO_4$ am Rückflußkühler bis zum Entfärben. Nach dem Filtrieren und Neutralisieren wurde immer *p*-Nitrobenzoesäure identifiziert.

---

[21] A. C. Rodriques und F. I. L. Aparicio, *Anales real Soc. españ. Fis. Quim.*, **50B** 609 (1954) ; *Chem. Abstr.*, **49**, 10192*a* (1955).

[22] A. Reissert, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **37**, 3708 (1904).

b) Man leitet trockenen HCl 2 Std. lang in eine Mischung von 2 g (7,24 mMol) X und 100 ml abs. Äthanol, die man am Rückflußkühler erwärmt. Nach dem Erkalten wird der gefällte Niederschlag filtriert und mit einer konz. Na_2CO_3-Lösung gewaschen, aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 80 %, Schmp. 153°, keine Schmp.-Depression mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

$C_{14}H_{12}N_2O_3S$ (300,3) Ber.: N 9,20
Gef.: N 9,29

2-Acetyl-4-p-nitrophenyl-thiazol (XII)

a) Eine Lösung von 2 g (9,85 mMol) 2-Acetyl-4-phenyl-thiazol[11] in 10 ml wasserfreiem Chloroform wird mit einer Nitriermischung aus 0,42 ml (9,85 mMol) HNO_3 (D = 1,5) und 5 ml konz. H_2SO_4 bei 0° versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch zuerst 10 Min. bei −5°–0°, dann 20 Min. bei Zimmertemperatur und danach gießt man auf Eis. Der gelbe Niederschlag wird filtriert und aus Essigsäure umkristallisiert. Schmp. 185°. Ausb. 80 %.

b) XII wurde auch durch Oxydation mit $Na_2Cr_2O_7$ des V dargestellt[12]. Schmp. 185°. Keine Schmp.-Depression mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

2-Carboxy-4-p-nitrophenyl-thiazol (XIII)

a) Man löst 2 g (9,75 mMol) 2-Carboxy-4-phenyl-thiazol[12] in 20 ml kalter konz. H_2SO_4 und nitriert mit 0,42 ml (9,75 mMol) HNO_3 (D = 1,5). Man läßt die Mischung 30 Min. bei −5–0° stehen, dann bis zur Zimmertemperatur sich erwärmen und gießt sie schließlich auf Eis. Der gelbe Niederschlag wird filtriert. Schmp. 175–176°. Ausb. 78 %.

b) XIII wurde auch durch basische Hydrolyse von 2-Äthoxy-carbonyl-4-p-nitrophenyl-thiazol dargestellt. Dieses letztere entsteht durch Kondensation von ω-Brom-p-nitroacetophenon mit Monothiooxamsäure-äthylester[13]. Schmp. 175–176°.

c) XIII wurde auch durch Oxydation von 2-Formyl-4-p-nitrophenyl-thiazol mit Ag_2O dargestellt. Schmp. 176°, keine Schmp.-Depression mit den nach a) und b) erhaltenen Produkten.

XIII wird nach Erwärmen partiell decarboxyliert und deshalb kann man nicht umkristallisieren.

Die Stellung der Nitrogruppe der Nitrophenylthiazol-Verbindungen wurde mittels dem oxydativen Abbau bestimmt.

Man erhitzt 0,5 g Nitrophenylthiazol in 40 ml Wasser, 0,5 ml NaOH (10 %) und 2 g $KMnO_4$ am Rückflußkühler bis zum Entfärben. Nach dem Filtrieren und Neutralisieren wurde immer p-Nitrobenzoesäure identifiziert.

---

[12] A. C. [illegible] und [illegible], [illegible], J. org. Chem. 23, 663 (1958); Chem. Abstr. 53, 10193 (1959).

[13] A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 3708 (1904).

Revue Roumaine de Chimie, 10, 625–632 (1965)

SYNTHÈSE DE DÉRIVÉS FONCTIONNELS MARQUÉS AU TRITIUM DU RADICAL PROPYLE

A. B. SUSAN et O. A. REUTOV

Institut de Recherches Chimiques ICECHIM, Spl. Independenţei 202–204, Bucarest
Laboratoire des problèmes théoriques de la chimie organique,
Faculté de Chimie de l'Université de Moscou, Moscou B–234.

Reçu le 9 février 1965

On décrit des méthodes originales que les auteurs ont mis au point pour obtenir pour la première fois des dérivés fonctionnels du radical propyle tels que les bromures et les amines, marqués spécifiquement au tritium dans les positions 2 et respectivement 3. Les bromures ont été obtenus par voie d'addition photochimique de l'acide bromhydrique au propylène à −78°, et les amines correspondantes par voie de deux méthodes différentes, l'hydrogénolise au tritium sur catalyseur de platine du 3-bromo-propyleamine ou la réaction des bromures marqués avec le carbamate d'ammonium.

Pour des études faites sur la possibilité de prouver la migration intramoléculaire 1,3 de l'ion de hydrure $H:^-$ dans des ions de carbonium et aussi dans des complexes ionisés, [1–6] nous avons cherché à mettre au point des méthodes préparatoires afin d'obtenir pour la première fois des dérivés fonctionnels du radical propyle marqués au tritium, tels que :

CH_3CHTCH_2Br (II) $TCH_2CH_2CH_2Br$ (IV)
$CH_3CHTCH_2NH_2$ (V) $TCH_2CH_2CH_2NH_2$ (VII)

Notre préoccupation principale à été de trouver des méthodes pouvant faciliter la tâche d'obtenir ces produits en état très pur avec des rendements élevés, en nous offrant toute garantie que l'atome de tritium se trouve dans un lieu fixé d'avance (les positions 2, respectivement 3) de la chaîne hydrocarbonée du radical propyle.

---

[1] O. A. Reutov, Yu. G. Bundel et A. B. Susan, *Doklady Akad. Nauk SSSR,* 1965 (sous presse).

[2] O. A. Reutov, A. B. Susan et Yu. G. Bundel, *Doklady Akad. Nauk SSSR,* 1965, (sous presse).

[3] O. A. Reutov, Yu. G. Bundel, A. B. Susan et M. Riabtzev, *Doklady Akad. Nauk SSSR,* 1965 (sous presse).

[4] O. A. Reutov, *Pure Appl. Chem.,* 7, 203 (1963).

[5] A. B. Susan, Dissertation, Université Lomonosov, Moscou, 1963.

[6] A. B. Susan, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.,* 1965 (à paraître).

1. SYNTHÈSE DE BROMURES DE PROPYLE MARQUÉS AU TRITIUM

La réaction d'addition de l'acide bromhydrique au propylène est une réaction bien étudiée du point de vue théorique. Pour diriger le cours de cette réaction à l'encontre de la règle de Marcovnicov pour obtenir le bromure de n-propyle, on peut faire usage des initiateurs peroxydiques,[7-9] ou des rayons ultraviolets.[10] Kharasch et ses collaborateurs[9] indiquent que si l'on conduit cette réaction en présence des peroxydes, on obtient outre du bromure de *n*-propyle, du bromure d'isopropyle également. Vaughan et ses collaborateurs[10], en effectuant la réaction de l'acide bromhydrique sur le propylène par voie photochimique en phase liquide, ont obtenu du bromure de *n*-propyle très pur.

L'originalité de cette partie de notre communication réside dans le fait que nous avons mis au point une méthode simple et pratique d'addition photochimique en phase liquide de l'acide bromhydrique au propylène, sur la base du principe décrit par Vaughan et ses collaborateurs.[10] Nous avons de même imaginé et construit une installation de vide avancé (voir la figure 1), à l'aide de laquelle nous avons réalisé une méthode préparatoire à l'échelle de laboratoire pour la synthèse des deux bromures de propyle (II) et (IV), conformément aux réactions suivantes :

$$\underset{\text{I}}{CH_3-CH=CH_2} + TBr \xrightarrow[-78°C]{h\nu} \underset{\text{II}}{CH_3CHTCH_2Br}$$

$$\underset{\text{III}}{TCH_2-CH=CH_2} + HBr \xrightarrow[-78°C]{h\nu} \underset{\text{IV}}{TCH_2CH_2CH_2Br}$$

Les propylènes (I) et (III) ont été obtenus selon une méthode décrite par C. D. Hurd et F. Azorlosa[11] pour le cas du propylène deutéré $DCH_2CH=CH_2$, par voie de réduction au zinc et acide acétique (CH_3COOH et, respectivement, CH_3COOT) du bromure d'allyle. Nous avons trouvé que si l'on obtient du propylène selon la méthode ordinaire de déshydratation de l'alcool propylique ou isopropylique sur oxide d'aluminium à 400°, le bromure de *n*-propyle obtenu par l'addition photochimique au propylène ainsi résulté, contient 5—7 % de bromure d'isopropyle impureté.

Les produits (II) et (IV) ont été analysés à l'aide d'un chromatographe type gaz-liquide modèle soviétique LHM-5. L'analyse a prouvé que les substances obtenues par nous étaient relativement pures, ayant un contenu de 98,5% de bromure de *n*-propyle et 1,5 % de bromure d'isopropyle (voir le chromatogramme dans la figure 2). La position de l'atome d'hydrogène marqué a été prouvée par voie de dégradations chimiques successives.[2]

---

[7] M. Kharasch et F. R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 2531 (1933).

[8] M. Kharasch et F. R. Mayo, *Chem. Rev.* , **27**, 351 (1940).

[9] M. Kharasch et F. R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 2469 (1933).

[10] V. Vaughan, F. Rust et T. Evans, *J. Amer. Chem. Soc.*, **7**, 477 (1942).

[11] C. D. Hurd et F. Azorlosa, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 37 (1951).

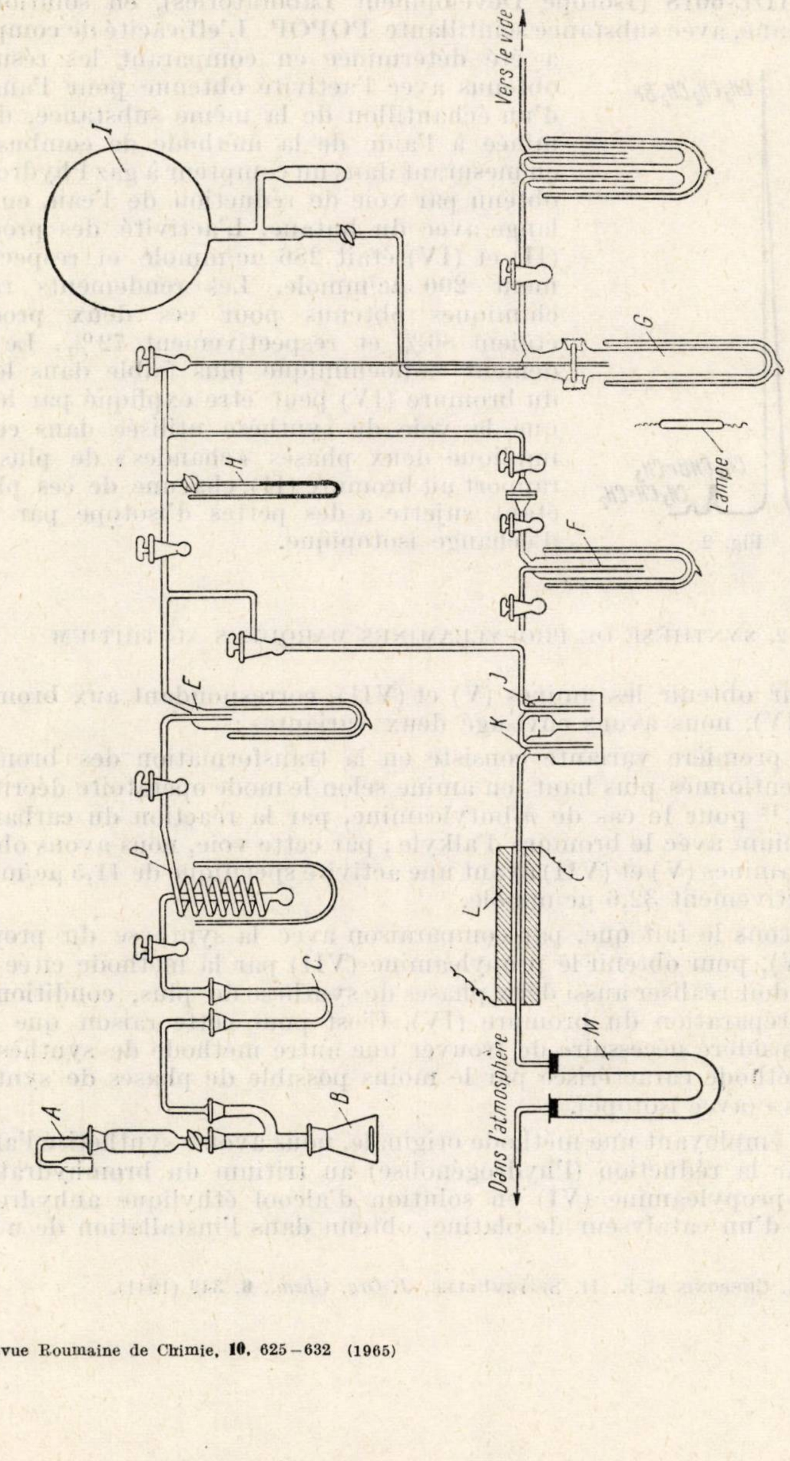

Vers le vide
Dans l'atmosphère
Lampe
A
B
C
D
E
F
G
H
I
J
K
L
M

Fig. 1

L'activité radiochimique de ces produits a été déterminée par la méthode de comptage à l'aide d'un spectromètre à scintillateurs liquides modèle IDL-6018 (Isotope Development Laboratories), en solution de cyclohexane, avec substance scintillante POPOP. L'efficacité de comptage a été déterminée en comparant les résultats obtenus avec l'activité obtenue pour l'analyse d'un échantillon de la même substance, déterminée à l'aide de la méthode de combustion, en mesurant dans un compteur à gaz l'hydrogène obtenu par voie de réduction de l'eau, en mélange avec du butane. L'activité des produits (II) et (IV) était 286 μc/mmole et respectivement 200 μc/mmole. Les rendements radiochimiques obtenus pour ces deux produits étaient 86% et respectivement 72%. Le rendement radiochimique plus faible dans le cas du bromure (IV) peut être expliqué par le fait que la voie de synthèse utilisée dans ce cas implique deux phases « chaudes » de plus par rapport au bromure (II), chacune de ces phases étant sujette à des pertes d'isotope par suite d'échange isotopique.

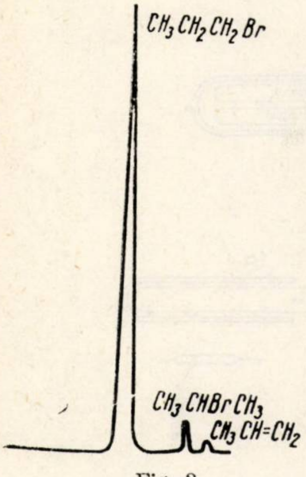


Fig. 2

2. SYNTHÈSE DE PROPYLEAMINES MARQUÉES AU TRITIUM

Pour obtenir les amines (V) et (VII), correspondant aux bromures (II) et (IV), nous avons envisagé deux variantes :

La première variante consiste en la transformation des bromures tritiés mentionnés plus haut en amine selon le mode opératoire décrit par Cheronis [12] pour le cas de *n*-butyleamine, par la réaction du carbamate d'ammonium avec le bromure d'alkyle ; par cette voie, nous avons obtenu les deux amines (V) et (VII) ayant une activité spécifique de 41,5 μc/mmole et respectivement 32,6 μc/mmole.

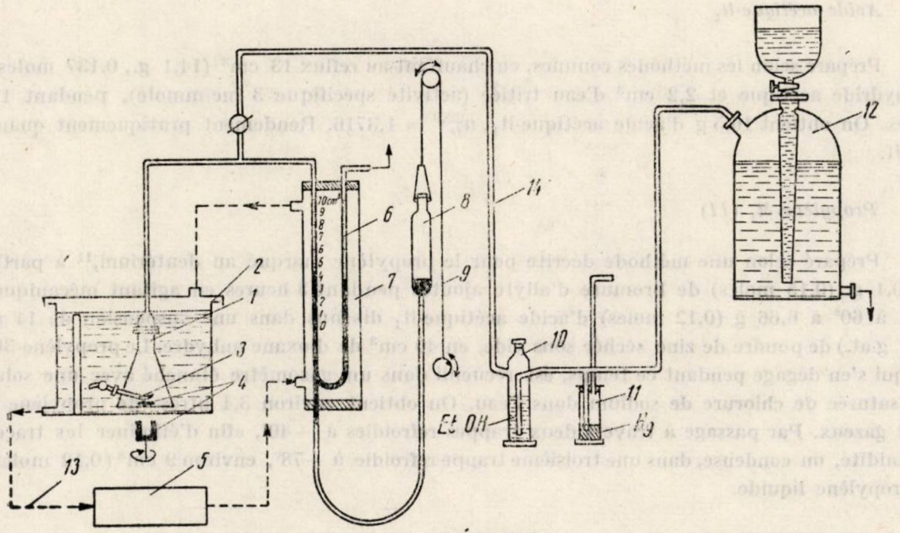
Notons le fait que, par comparaison avec la synthèse du propyleamine (V), pour obtenir le propyleamine (VII) par la méthode citée plus haut, on doit réaliser aussi deux phases de synthèse de plus, conditionnées par la préparation du bromure (IV). C'est pour cette raison que nous avons considéré nécessaire de trouver une autre méthode de synthèse du (VII), méthode caractérisée par le moins possible de phases de synthèse « chaudes » (avec isotope).

En employant une méthode originale, nous avons synthétisé l'amine (VII) par la réduction (l'hydrogénolise) au tritium du bromhydrate de 3-bromo-propyleamine (VI) en solution d'alcool éthylique anhydre, en présence d'un catalyseur de platine, obtenu dans l'installation de microhydrogénation même (voir figure 3), par réduction au tritium du catalyseur d'Adams. [13]

---

[12] N. Cheronis et K. H. Spitzmuller, *J. Org. Chem.*, **6**, 349 (1941).

Pour les raisons exprimées plus haut, cette voie originale de synthèse du propyleamine (VII) s'est montrée très commode, étant donné le fait qu'elle comporte une seule phase « chaude » de synthèse, l'hydrogénolise au tritium du bromhydrate de 3-bromo-propyleamine.



LÉGENDE:

1. Ballon de réaction
2. Réservoir thermostaté
3. Cuillère rabatable
4. Agitateur électromagnétique
5. Thermostat à 30°C
6. «Poire» à mercure
7. Réservoir thermostaté
8. Réservoir de mercure
9. Dispositif mécanique
10. Satureur du gaz avec du dissolvant
11. Réglage de la pression du gaz
12. Gazomètre au tritium
13. Circuit de l'eau pour le thermostatage
14. Circuit du gaz (tritium)

Fig. 3

Outre cela, nous avons de même essayé de substituer l'hydrogène (ou tritium) à l'atome de brome du (VI) par la réduction avec du $LiAlH_4$ (ou $LiAlT_4$, respectivement).

A cause de la difficulté de trouver un dissolvant commun pour le bromhydrate du (VI) et de l'agent réducteur, nous n'avons pas réussi à obtenir l'amine (VII), mais seulement son dimère $H_2N\,(CH_2)_3NH_2$, en suspendant le (VI) et l'agent réducteur dans le tétrahydrofurane anhydre au point d'ébullition du dissolvant. Nous n'avons, de même, pas réussi à effectuer la réduction de la base libre de l'amine (VI), laquelle est soluble dans les dissolvants utilisés pour les réactions à l'aide du hydrure de lythium-aluminium, étant donné que cette base libre est très instable et se transforme facilement en imine cyclique. [12]

[13] A. Mc. Lean et R. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 804 (1936).

La substitution de l'hydrogène (ou tritium) au brome par décomposition à l'eau (ou eau tritiée) du produit organomagnésien correspondant au (VI), n'a pas été essayée à cause de l'instabilité d'un tel produit.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Acide acétique-1t$_1$

Préparé selon les méthodes connues, en chauffant au reflux 13 cm^3 (14,1 g., 0.137 moles) d'anhydride acétique et 2,2 cm^3 d'eau tritiée (activité spécifique 3 mc/mmole), pendant 12 heures. On obtient 16,5 g d'acide acétique-1t$_1$, $n_D^{22,9} = 1,3716$. Rendement pratiquement quantitatif.

Propylène-3t$_1$ (II)

Préparé selon une méthode décrite pour le propylène marqué au deutérium,[11] à partir de 10,1 g. (0.15 moles) de bromure d'allyle ajoutés pendant 3 heures en agitant mécaniquement à 60° à 6,66 g (0,12 moles) d'acide acétique-1t$_1$ dissous dans une suspension de 14 g. (1,21 g.at.) de poudre de zinc séchée sous vide, en 40 cm^3 de dioxane anhydre. Le propylène-3t$_1$ (I), qui s'en dégage pendant ce temps, est recueilli dans un gazomètre étanché avec une solution saturée de chlorure de sodium dans l'eau. On obtient environ 3,4 litres de propylène à l'état gazeux. Par passage à travers deux trappes refroidies à −40°, afin d'éliminer les traces d'humidité, on condense, dans une troisième trappe refroidie à −78°, environ 9 cm^3 (0,12 moles) de propylène liquide.

Propylène ordinaire (I)

Préparé selon la méthode décrite plus haut pour le propylène-1t$_1$ (III) à partir de quantités de réactifs non marqués, dix fois plus grandes, on obtient les mêmes résultats.

Acide bromhydrique tritié

On ajoute goutte à goutte 2 cm^3 (0,1 moles) d'eau tritiée (activité spécifique 0,10 c/cm^3), en agitant à l'aide d'un agitateur électromagnétique, à 11,4 g. (0,042 moles) de tribromure de phosphore fraîchement distillé. Les deux réactifs ont été chargés dans un « dry-box » sur pentoxyde de phosphore, afin d'éviter tout contact avec l'humidité atmosphérique et de contamination au tritium. L'acide bromhydrique qui se dégage de (*B*) (voir dans la figure 1), passe par quelques cm^3 de tribromure de phosphore pur, chargés dans le tube (*C*), puis par une trappe (*D*) refroidie à −40°, et est condensé à −78° pendant 2,5 heures en (*E*). On obtient environ 4 cm^3 (0,13 moles) de liquide incolore et transparent.

L'acide bromhydrique ordinaire a été préparé selon la même méthode, en partant des mêmes quantités d'eau distillée et de tribromure de phosphore.

Bromure de propyle-2t$_1$

Après avoir obtenu le propylène (I) et l'acide bromhydrique tritié en phase liquide, on refroidit les trappes contenant ces deux substances à − 195° et on fait le vide à 10^{-1} — -10^{-2} mm dans l'installation décrite dans la figure 1, afin d'éliminer les traces d'air contenu par ces deux substances. On « fond » le contenu solidifié des deux trappes (*E*) et (*F*) à −78°, on distille alternativement, par couches, les deux réactifs dans la trappe de quartz (*G*), refroidie à l'azote liquide. On change le récipient Dewar refroidi à l'azote liquide pour un récipient Dewar fait de quartz transparent, refroidi au mélange d'alcool isopropylique et de bioxyde de carbone solide. Le mélange de propylène et d'acide bromhydrique tritié, à demi fondu, est soumis à la fois à l'irradiation d'une lampe à rayons ultraviolets (modèle P.R.K. soviétique de série). L'irradiation se fait avec soin, en commençant par des doses faibles, afin d'éviter une marche exponentielle de la réaction radicalique. Comme mesure de précaution, la trappe de quartz a été prévue avec un volume d'expansion d'environ 10 litres (*I*), au cas où la réaction s'emballerait.

Après avoir irradié 4 fois 5 minutes à la distance de 50 cm, 2 fois 5 minutes et 2 fois 10 minutes (30 cm), 2 fois 10 minutes (15 cm.), et 2 fois 10 minutes (10 cm), on établit la pression atmosphérique dans la trappe (*G*). On laisse chauffer lentement le contenu de cette trappe jusqu'à la température ordinaire, on retient l'acide bromhydrique tritié en excédent qui se dégage, en l'absorbant dans l'eau (*J*), et le propylène dans une solution aqueuse de brome (*K*). Afin d'éviter toute contamination au tritium, la communication avec l'atmosphère se fait par un tube de quartz (*L*) chauffé à 600° suivi par des tubes (*M*) contenant du chlorure de calcium calciné.

On ajoute avec précaution dans la trappe de quartz, 30 g de bromure de propyle pur non radioactif et quelques grains de hydroxyde de potassium. Après que l'effervescence cesse, on distille le produit liquide deux fois et on obtient 40 g de bromure de *n*-propyle-2t_1, Eb_{760} = 71,5°C, $n_{D_4}^{20}$ = 1,4340, activité spécifique 286 μc/mmole. Analyse : 98,5% bromure de *n*-propyle et 1,5% bromure d'isopropyle (voir figure 2, pour le chromatogramme de ce produit).

Bromure de n-propyle-3t_1 (*IV*)

Préparé selon la technique décrite plus haut, en employant un dixième des quantités de propylène marqué au tritium (III) ainsi que de l'acide et du bromure de propyle non radioactif. On obtient un produit de pureté semblable, ayant une activité d'environ 200 μc/mmole.

Propyleamine-2t_1 (V)

On ajoute 9 g. (0,074 moles) bromure de *n*-propyle-2t_1 (activité 286 μ c/mmole) au carbamate d'ammonium preparé à partir de 11,5 g ammoniaque dissous dans 60 cm³ alcool méthylique pur et 15 g bioxyde de carbone solide (rapport molaire ammoniaque : bromure d'alkyle, 9 :1) ; on bouche le ballon, on laisse à 30−35° pendant 48 heures, on évapore à sec à 50−60°. Le résidu (7−8 g) est traité avec 3 cm³ d'une solution contenant 4 g hydroxyde de sodium dans 6 cm³ d'eau. La couche supérieure est séparée, traitée avec 5 cm³ propyleamine pur non radioactif, séchée sur hydroxyde de potassium, traitée encore avec 5 cm³ propyleamine non radioactif, séparée. L'amine brute (environ 7,8 g) est distillée. On obtient environ 3−3,5 g Eb_{760} = 48−50° de produit, auquel on ajoute 2 cm³ de propyleamine.

Propyleamine-3t_1 (*VII*), *première méthode*

Préparé selon la méthode décrite plus haut pour le propyleamine-2t_1 (V), en employant les mêmes quantités de réactifs, à l'exception du bromure, dans ce cas (IV). On obtient du propyleamine (VII) pur, Eb_{760} = 49−50°, activité spécifique 32,6 μ c/mmole.

Bromhydrate de bromo-3-propyleamine (VI)

Préparé selon la méthode décrite par S. Gabriel,[14] Ing et Manske,[15] à partir de 5 g (0,021 moles) N-(bromo-3-*n*-propyle)-phtalimide ($F = 72°$) et de 25 cm³ acide bromhydrique concentré ($d = 1{,}41$) on chauffe 8 heures à 180—200°. On filtre l'acide phtalique, on évapore le filtrat à sec au bain-marie. Le résidu est recristallisé deux fois dans 10 cm³ alcool éthylique anhydre (précipité avec 40 cm³ éther éthylique anhydre). On obtient 2,5—3 g bromhydrate de bromo-3-n-propyleamine, $F = 162°$, *Rdt.* = 62—75 %.

Analyse : $C_3H_9NBr_2$: *calc.* : C 16,46 ; H 4,14 ; N 6,39 %
trouvé : C 16,77 ; H 4,31 ; N 6,63 %

Propyleamine-3-t₁ (VII), deuxième méthode

Préparé par l'hydrogénolise au tritium (d'activité spécifique environ 0,1 c/mmole) du bromhydrate de bromo-3-*n*-propyleamine (VI) sur platine, à 30° et pression atmosphérique, à partir de 0,0475 g (216.10^{-6} moles) de (VI) dissous dans 7 cm³ d'alcool éthylique anhydre et 0,1462 g catalyseur de bioxyde de platine réduit dans l'installation de microhydrogénation même (voir schéma, figure 3). Après avoir filtré par succion, le filtrat est évaporé à sec à 40—50° sous vide. On obtient 0,015 g bromhydrate de propyleamine (VII), $F = 157°$, activité spécifique 12 mc/mmole.

Analyse : $C_6H_{20}Cl_6Pt$,
calc. : C 13,64 ; H 3,82 ; Cl 40,0 %
trouvé : C 13,70 ; H 3,69 ; Cl 40,0 %

[14] S. Gabriel et S. Weiner, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **21**, 566, 1049, 2669 (1888).

[15] N. R. Ing et R. H. F. Manske, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 2348.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 633–640 (1965)

NEUE KOMPLEXVERBINDUNGEN DER PYRAZOLONREIHE. IV

J. DICK und ANA MAURER

aus der Abteilung für Anorganische Chemie der Akademie der RVR, Forschungsstelle Timişoara

Eingegangen am 12. November 1964

Es werden neue Jod-Pyrazolonkomplexverbindungen des Bi, Hg, Co und Ni beschrieben. Dabei konnte an Hand der untersuchten Verbindungen nachgewiesen werden, daß das im Schrifttum der letzten Jahre als eine Anomalie angesprochene Verhalten des Pyramidons in seinen Verbindungen mit Hg, Cd und Zn, in denen den koordinativen Erfordernissen nicht Genüge geleistet wäre, lediglich auf einer falschen Formulierung beruht und folglich keine Anomalie vorliegt.

In einigen vor kurzem veröffentlichten Arbeiten [1-3] beschrieben wir neue Koordinationsverbindungen des Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} und Be^{2+} der Pyrazolonreihe.

Die Verbindungen wurden auch auf eine kovalente Ringstruktur untersucht, da einige Komplexverbindungen dieser Reihe lediglich als Chelatverbindungen anzusprechen sind. [4]

In vorliegender Arbeit sollen Jod-Pyrazolonkomplexverbindungen des Bi^{3+}, Hg^{2+}, Co^{2+} und Ni^{2+} beschrieben werden.

Bi^{3+} und Hg^{2+} bilden mit J^- und Liganden wie Antipyrin, 4-Aminoantipyrin, 4-Methyl-amino-antipyrin und Pyramidon, Verbindungen von denen lediglich die des Hg zum Aufklären der Frage des von Kumov [5] als anormal angesprochenen Verhaltens des Pyramidons in seinen Verbindungen mit Hg, Cd und Zn dienen können.

Mit diesen Liganden der Pyrazolonreihe und J^-, erhält man bei $pH = 1—3,5$ folgende Verbindungen: $[BiJ_4](HAntp).6H_2O$ (I),

---

[1] J. Dick und C. Drugărin, *Studii şi Cercetări, Şti. Chim., Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **8**, 205 (1961).

[2] J. Dick und A. Maurer, *Studii şi Cercetări, Şti. Chim., Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **9**, 257 (1962).

[3] J. Dick und A. Maurer, *Studii şi Cercetări, Şti. Chim., Baza Cercetări Şti. Timişoara*, **10**, 61 (1963).

[4] A. E. Martell und M. Calvin, „Chemistry of the metal chelate compounds", New York, 1952.

[5] V. I. Kumov, *Zhur. obshchei khim.*, **60**, 1236 (1949).

$[BiJ_4](HPyr).6H_2O$ (II), $[BiJ_4](HAm).6H_2O$ (III), während mit Hg unter den gleichen Bedingungen die Hg-Verbindungen: $[HgJ_4](HAntp)_2.6H_2O$ (IV), $[HgJ_4](HPyr)_2$ (V), $[HgJ_4](HAm)_2$ (VI) und $[HgJ_4](HmAm)_2$ (VII) entstehen.

In stark saurem Medium erhält man also Verbindungen der Säuren $[Me^{III}A_4]H$, bzw. $[Me^{II}A_4]H_2$ von der allgemeinen Formel $[Me^{III}A_4](HX)$ bzw. $[Me^{II}A_4](HX)_2$, wo A = J, Br, Cl, SCN; X = Antipyrin, Amino-antipyrin, Methyl-amino-antipyrin, Pyramidon.

Entsprechende Komplexsalze stellten wir bereits auch mit Co und Zn her.[1,3] Souchay erhielt mit Cd eine ähnliche Verbindung.[6]

In I—III wurde das Anion $[BiJ_4]^-$ durch die Absorptionsspektren im Wellenbereich von 360—540 nm nachgewiesen.

I—III sind in Wasser praktisch unlöslich, hingegen löslich in Ketonen. I und II werden zur quantitativen Bestimmung des Bi oder der Liganden nach verschiedenen Methoden verwendet (ohne Angabe der Zusammensetzung, oder nach Trocknen im Vakuum)[7-10]; wie auch von uns.[11]

I—III sind unbeständig über 65°. Ihre Thermogramme zeigen gleichzeitigen Jod- und Kristallisationswasserverlust an.

IV ist verhältnismäßig beständig, während V—VII weniger beständig und rein sind, sie unterliegen einer Hydrolyse. VII erhält man mit Methyl-amino-antipyrin-methansulfonsaurem Na (Novalgin, Algocalmin) oder Methyl-amino-antipyrin; es findet eine hydrolytische Abspaltung der Methansulfongruppe statt.

Bei pH = 5—6 erhält man mit Bi, Hg, und J in wäßriger oder alkoholischer Lösung (50—95%) mit denselben Liganden die Verbindungen: $[Me^{III}X_3]$ $[Me^{III}A_6]$ und $[Me^{II}X_2]A_2$ und zwar $[BiAntp_3][BiJ_6]$ (VIII), $[BiPyr_3][BiJ_6]$ (IX), $[BiAm_3][BiJ_6]$ (X), $[Bi\,mAm_3][BiJ_6]$ (XI) und $(HgAm_2]J_2$ (XII).

Die angenommene Formulierung der Verbindungen VIII—XI beruht auf der Existenz und großen Stabilität des $[BiJ_6]^{3-}$-Ions, mit einer Dissoziationskonstante von $K = 3{,}1 \,.\, 10^{-12}$.[12] Die verzögerte Reaktion mit Ag^+ und die analytische Auswertung bestätigen diese Zusammensetzung. Weniger aufschlußreich sind die Spektren dieser Verbindungen infolge ihrer raschen Zersetzung in organischen Lösungsmitteln.

Wie erwähnt, betrachtet Kumov[5] das Verhalten des Pyramidons in seinen Komplexverbindungen mit Hg und anderen zweiwertigen Metallen (Cd, Zn) als eine Anomalie, indem diese Metalle ein oder zwei Pyramidon koordinieren können. Andererseits wird das Pyramidon als ein zweizähniger Ligand angesprochen,[4] wie in seinen Verbindungen mit seltenen Erden.[13] Kumov formuliert die, in neutraler wäßriger oder alkoholischer Lösung erhaltenen Hg-, Zn- und Cd-Pyramidonkomplexverbindungen als $[Me^{II} Pyr]A_2$, wo A = J, Cl, Br, SCN, wobei die koordinativen Erfordernisse nicht erfüllt sind und folglich nach ihm eine Anomalie vorliegt. Souchays Formulierungen als MeX_2Pyr sind unverbindlich.[6]

---

[6] P. Souchay, *Bull. Soc. chim. France*, (5), 7, 835 (1940).

[7] B. Budesinsky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **21**, 146 (1956).

[8] M. Bobtelsky und M. M. Cohen, *Analyt. Chim. Acta*, **20**, 1 (1959).

[9] A. K. Shdanov, W. A. Chadejew und W. Ch. Chalilova, *Zhur. analit. Khim.*, **12**, 695 (1957).

[10] P. Klantschnigg, *Farmaco Pavia*, **13**, 361 (1958).

[11] J. Dick und A. Maurer, unter Druck.

[12] A. K. Babko und M. A. Golub, „Zbornik statei po obshchei khimii", I, 1953, 64.

Zwecks einer genaueren Formulierung und Aufklärung der angeblichen Anomalie, untersuchten wir neue und bereits bekannte Komplexsalze dieser Reihe auf ihre Eigenschaften. So führte zunächst die geringe Leitfähigkeit dieser Verbindungen und ihr chemisches Verhalten zu folgender Formulierung : $[HgPyrJ_2]$. Die von uns hergestellten und untersuchten $[Me^{II}Pyr_2]A_2$-Verbindungen, besitzen, im Gegensatz zu den besprochenen, eine große Leitfähigkeit. Wir betrachten sie als Chelatverbindungen.[1-3] Ihre Existenz weist eindeutig darauf hin, daß die Formulierung Kumovs den Eigenschaften der von ihm als $[Me^{II} Pyr] A_2$ formulierten Verbindungen nicht entspricht, dagegen die Zusammensetzung $[Me^{II} Pyr J_2]$ jedwelche Anomalie ausschließt. Übrigens erwähnt auch Kumov den Unterschied der Leitfähigkeiten beider Arten von Verbindungen, ohne daraus die entsprechenden Schlußfolgerungen zu ziehen und betont, daß eine Anomalie vorliegt.

Auch durch eine doppelte Formulierung als $[Me^{II} X_2][Me^{II} A_4]$ mit einem Chelatkation und einem komplexen Anion, wo Me^{II} = Hg, Cd, Zn ; X = Pyr, Antp, Am, mAm ; A = J, Cl, Br, SCN, kann die erwähnte Unregelmäßigkeit als bloß scheinbar angenommen werden. In diesem Falle ist sowohl die Koordinationszahl des Metalls, als auch die Koordinationsfähigkeit des Liganden (Pyramidon) befriedigt.[1-3] Allerdings genügt diese Formulierung den Eigenschaften dieser Verbindungen nicht (Leitfähigkeit und Unlöslichkeit in Wasser). Andererseits zeigt die große Löslichkeit in Ketonen (Azeton, Cyclohexanon, Methyläthyl-keton) auf eine Wechselwirkung zwischen Ketonen und Ketongruppen der Pyrazolonkomplexe, das wieder für die Existenz eines Chelatkations sprechen könnte. Zuletzt zeigt die geringe Löslichkeit dieser Verbindungen in Wasser und die Art der Reaktion mit Ag^+ darauf hin, daß auch eine polymerisierte Form vorliegen könnte.

Die Absorptionsspektren im Wellenbereich von 200—380 nm führen zu keinen eindeutigen Schlußfolgerungen, da sich die Einzelspektren der Komponenten überdecken. Bloß die IR-Spektren können einen weiteren Beitrag zur Klärung dieser Frage liefern. Ihre Ausführung ist im Gange.

Als wahrscheinlichste betrachten wir die Formulierung $[Me^{II}PyrA_2]$. Keinesfalls kann das Pyramidon als einzähniger Ligand betrachtet werden. Auch die Koordinationszahl des Hg, Cd, Zn ist in diesem Fall stets 4.

---

[13] I. D. Rjabchikov, E. A. Terentjeva, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel, khim. nauk*, 44 (1949).

Aus 95prozentiger alkoholischer Lösung erhält man mit Aminoantipyrin bei Siedetemperatur $[HgAm_2]J_2$ (XIII). Leitfähigkeit und Löslichkeitsverhältnisse führen zu der angenommenen Chelatstruktur.[1]

Nach zahlreichen Versuchen zur Herstellung ähnlicher Verbindungen des Ni und Co unter verschiedenen Bedingungen: bei Kälte, Wärme, in alkoholischen Lösungen und bei pH = 3–7, erhielten wir stets ein und dieselben Verbindungen $[NiAm_3H_2O]J_2$ (XIII) und $[CoAm_3H_2O]J_2$ (XIV).[2-3]

XIII und XIV können sowohl mit 4-Amino-antipyrin als auch mit 4-Amino-antipyrin-methansulfonat (Melubrin) erhalten werden. Zahlreiche Versuche zur Hemmung des Hydratierungsprozesses scheiterten. Durch Bestimmung des mittleren Ionengewichtes konnte das Molekulargewicht überprüft werden.

VERSUCHSTEIL

A. $[BiJ_4]^-$-*Pyrazolonverbindungen* $[BiJ_4]$ $(HX).n$ H_2O

I. X = Antipyrin; n = 6. Man säuert eine aus 1 g $BiCl_3$ und 20 g KJ in 100 ml Wasser bereitete $[BiJ_4]K$-Lösung mit HCl (1 : 1) an, verdünnt auf 500 ml (pH=1) und versetzt mit 15 g Antipyrin in 100 ml Wasser, rührt kräftig um, filtriert nach 30 Minuten den kristallinischen orangeziegelrot gefärbten Niederschlag und wäscht zunächst mit 1 % Antipyrin-2 %KJ-, dann mit 1 % Antipyrinlösung und schließlich 2–3 mal mit Wasser aus und trocknet, vor Luft und Licht geschützt, über $CaCl_2$.

Analyse $[BiJ_4]$ $(HAntp).6H_2O(1013,90)$.

Ber.: Bi 20,66; J 50,07; N 2,76 %

Gef.: Bi 20,90; J 49,95; N 2,84 %

Zahlreiche Bi-Bestimmungen durch direktes Auswägen des Niederschlages $[BiJ_4](HAntp).6H_2O$ bestätigten die Zusammensetzung. Die Verbindung ist praktisch unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, doch leicht löslich in Ketonen (Azeton, Methyl-äthyl-keton und Cyclohexanon) und unbeständig bei Temperaturen über 65°.

Die Verbindung wurde auch thermogravimetrisch zwischen 40–700° bei gleichmäßigem Erhitzen von 5°/Minute untersucht.[14]

Aus Abbildung 1 ergibt sich beim Erhitzen von 5°/Minute kein Verlust bis 140°. Zwischen 140–290° stellt sich ein gleichzeitiger Verlust von Kristallisationswasser und Jod (etwa 24 %) ein; zwischen 290–350° folgt eine langsame Zersetzung und oberhalb dieser Temperatur zersetzt sich sowohl der organische als auch der anorganische Teil. Bei 650° ist die Zersetzung

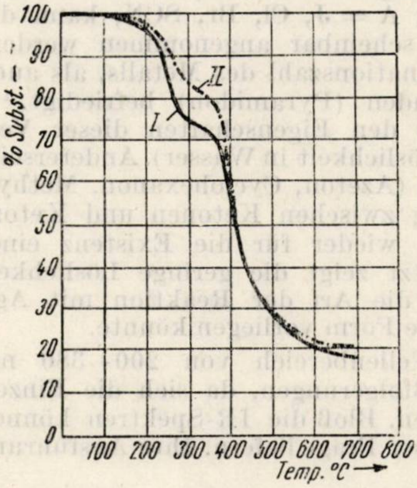


Abb. 1. – Thermogramme der Verbindungen I und II

praktisch beendet. Aus dem Rückstand Bi_2O_3 ergibt sich ein Verlust von etwa 18% Bi, wahrscheinlich infolge einer Verflüchtigung als BiJ_3.

---

[14] L. Erdey und E. Paulik, *Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl.*, 5, 461 (1954).

II. X = Pyramidon, n = 6. Wird wie I in saurer Lösung (pH = 3,5) mit Pyramidon erhalten. Der Niederschlag ist orangeziegelrot gefärbt.

Analyse $[BiJ_4](HPyr).6H_2O$ (1056,68) : *Ber.* : Bi 19,82 ; J 48,04 ; N 3,97%
Gef. : Bi 20,11 ; J 48,22 ; N 4,05%

Löslichkeitsverhältnisse und Wärmebeständigkeit wie bei I.

III. X = Amino-antipyrin ; n = 6. Wird wie I aus stark saurer (pH = 3,5) und etwas konzentrierteren Lösung mit Amino-antipyrin erhalten.

Analyse $[BiJ_4](HAm).6H_2O$ (1028,90) : *Ber.* : Bi 20,31 ; J 49,34 ; N 4,08%
Gef. : Bi 20,70 ; J 49,55 ; N 4,10%

Der orangeziegelrot gefärbte Niederschlag besitzt dieselben Eigenschaften wie I und II. Es wurden auch die Absorptionsspektren der Verbindungen I–III im Bereiche 360–560 nm, mit Hilfe eines Universalspektrophotometers Zeiss VSU (mit Glasprisma) bestimmt.[15, 16] Wir verwendeten Azetonlösungen von $1{,}5-3{,}5.10^{-4}$ M Komplex/1000 ml. Es wurde auch das Absorptionsspektrum des $[BiJ_4]K$ in Azeton bestimmt, um den Einfluß von $[BiJ_4]^-$ auf die Spektren dieser Verbindungen verfolgen zu können.

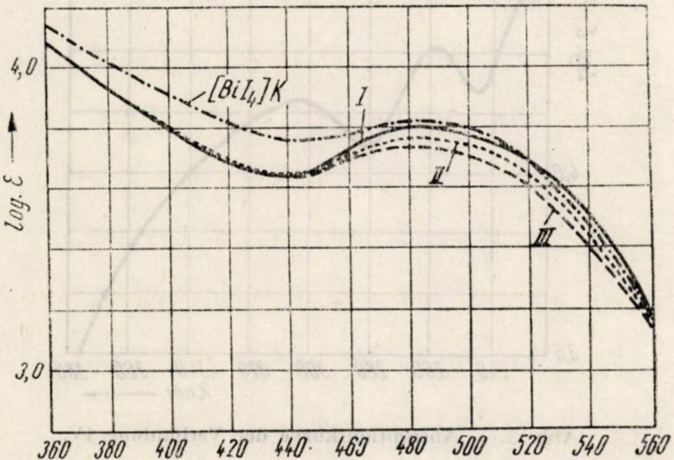


Abb. 2.—Absorptionskurven der Verbindungen $[BiJ_4]K$, I, II und III

Die Spektrogramme in Abbildung 2 zeigen, daß die Spektren von I–III fast identisch sind ; sie besitzen je zwei Maxima und ein Minimum bei den gleichen Wellenlängen und weichen kaum vom Absorptionsspektrum des $[BiJ_4]$ K ab. (Kleine Abweichungen können den Liganden zugeschrieben werden.) Das Vorhandensein des $[BiJ_4]^-$, das die Farbe dieser Verbindung bedingt ist damit auf spektralem Wege bewiesen.

---

[15] L. LANG, „Absorption spectra in the ultraviolet and visible region", Budapest, 1963.
[16] A. E. GILLAM, E. S. STERN, „An introduction to electronic absorption spectroscopy in organic chemistry", Manchester, 1955.

B. $[HgJ_4]^{2-}$*-Pyrazolonverbindungen* $[HgJ_4](HX)_2 \cdot n\ H_2O$

IV. X = Antipyrin; n = 6. Zu einer, mit 3 g HgJ_2 und 3 g KJ in 50 ml Wasser erhaltenen $[HgJ_4]K_2$-Lösung fügt man kalt, unter ständigem Umrühren 3 g Antipyrin und 4 ml HCl (1 : 1) in 100 ml Wasser (pH = 1). Verharzungen werden durch genaues Einhalten der Vorschrift verhindert. Nach 30 Minuten filtriert man den gelblich-weißen Niederschlag, wäscht mit Wasser und trocknet, vor Luft und Licht geschützt, über $CaCl_2$.

Analyse $[HgJ_4](HAntp)_2 \cdot 6H_2O$ (1194,80) : *Ber.* : Hg 16,79 ; J 42,49 ; N 4,69 %
Gef. : Hg 16,44 ; J 42,43 ; N 4,85 %

Die Verbindung ist praktisch unlöslich in Wasser, schwer löslich in verdünnten Säuren und organischen Lösungsmitteln, löslich in Ketonen wie I–III.

Das Absorptionsspektrum der Verbindung IV wurde im Wellenbereich 220–380 nm (ultraviolett mit Salzsteinprisma) bei Äthanollösungen von $2{,}8.10^{-5}$ – $1{,}4.10^{-4}$ M Komplex/1000 ml bestimmt. Das Spektrogramm, Abbildung 3, führt in bezug auf die Struktur der Verbindung zu keinen eindeutigen Schlußfolgerungen, da sich die Einzelspektren der Komponenten überdecken.

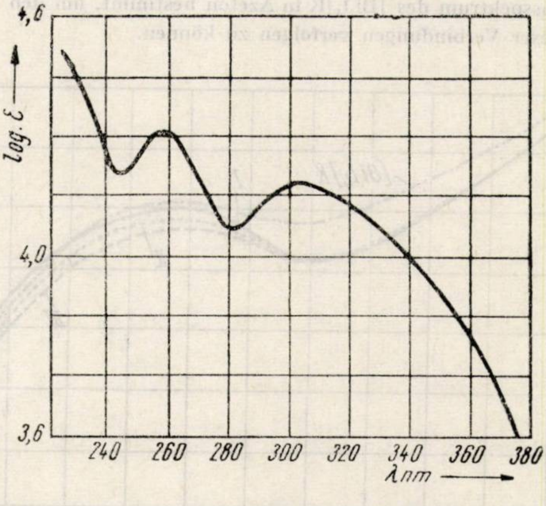


Abb. 3. — Absorptionskurve der Verbindung IV.

V. X = Pyramidon; n = 0. Wird wie IV mit Pyramidon erhalten. (Verharzungsgefahr). Ist gelblichweiß gefärbt.

Analyse $[HgJ_4](HPyr)_2$ (1172,29) : *Ber.* : Hg 17,11 ; J 43,30 ; N 7,16 %
Gef. : Hg 17,41 ; J 42,91 ; N 7,05 %

Löslichkeitsverhältnisse wie bei IV.

VI. X = Amino-antipyrin; n = 0. Wird wie IV aber mit Amino-antipyrin erhalten (Verharzungsgefahr). Der Niederschlag ist orangerosa gefärbt.

Analyse $[HgJ_4](HAm)_2$ (1116,72) : *Ber.* : Hg 17,96 ; J 45,46 ; N 7,53 %
Gef. : Hg 18,31 ; J 45,77 ; N 7,70 %

Löslichkeitsverhältnisse wie bei IV–V.

VII. X = Methyl-amino-antipyrin; $n = 0$. Wird aus konzentrierter Lösung der Komponenten erhalten. Zu 2,5 g HgJ_2 und 2,5 g KJ in 10 ml Wasser fügt man 2,5 g Novalgin in 30 ml Wasser und HCl bis pH = 2—3. Der beim Beginn milchig-weiße Niederschlag setzt sich bei längerem Umrühren kristallinisch ab. Es entwickelt sich SO_2. Nach 48 Stunden im Dunkeln aufbewahrt, filtriert und trocknet man wie bei IV—VI.

Analyse $[HgJ_4](H\,mAm)_2$ (1144,72) : *Ber.* : Hg 17,52 ; J 44,32 ; N 7,35 %
Gef. : Hg 17,81 ; J 44,60 ; N 7,61 %

Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie bei IV—VI ; etwas löslicher in Wasser.

C. $[BiJ_6]^{3-}$*-Pyrazolonverbindungen* $[BiX_3][BiJ_6]$

VIII. X = Antipyrin. Zu 1,5 g $BiCl_3$ und 7 g KJ in 20 ml Wasser fügt man tropfenweise unter ständigem Umrühren, 2,5 g Antipyrin in 10 ml Wasser (pH = 5—6). Der beim Beginn gelatinartige Niederschlag setzt sich beim Verdünnen auf 80 ml und Umrühren kristallinisch ab. Nach einer Stunde wird filtriert, mit 1 % Antipyrin- 2 % KJ-, dann 2—3mal mit 1 % Antipyrinlösung und schließlich 2—3mal mit Wasser gewaschen und vor Luft und Licht geschützt über $CaCl_2$ getrocknet.

Analyse $[BiAntp_3][BiJ_6]$ (1744,17) : *Ber.* : Bi 24,01 ; J 43,60 ; N 4,82 %
Gef. : Bi 24,35 ; J 43,55 ; N 5,05 %

Der orangerote Niederschlag ist schwer löslich in Wasser (etwas leichter als I), verdünnten Säuren, kaum löslich in organischen Lösungsmitteln aber löslich in Ketonen in welchen er sich nach kurzer Zeit zersetzt. Ist unbeständig bei Temperaturen über 65°.

Die Verbindung wurde unter gleichen Bedingungen wie I thermogravimetrisch untersucht. Es ergibt sich ein ähnliches Thermogramm wie für I (Abb. 1). Ab 170° erscheint ein Jodverlust von 15 %, ab 290° verhält sich die Verbindung wie I. Aus dem Rückstand Bi_2O_3 ergibt sich ein Verlust von etwa 22 % Bi.

IX. X = Pyramidon. Zu 1,5 g $BiCl_3$ und 5 g KJ in 25 ml Wasser fügt man unter ständigem Umrühren 2,5 g Pyramidon und 2 g KJ in 50 ml Wasser (pH = 6). Nach einer Stunde filtriert man den orangeziegelroten Niederschlag wie bei VIII.

Analyse $[BiPyr_3][BiJ_6]$ (1872,52) : *Ber.* : Bi 22,30 ; J 40,72 ; N 6,74 %
Gef. : Bi 22,03 ; J 40,80 ; N 6,96 %

Löslichkeitsverhältnisse und Wärmebeständigkeit wie bei VIII.

X. X = Amino-antipyrin. Wird wie IX aber mit Amino-antipyrin erhalten.

Analyse $[Bi\,Am_3][BiJ_6]$ (1789,17) : *Ber.* : Bi 23,42 ; J 42,72 ; N 7,04 %
Gef. : Bi 23,55 ; J 42,65 ; N 7,26 %

Löslichkeitsverhältnisse und Wärmebeständigkeit wie bei VIII—IX.

XI. X = Methyl-amino-antipyrin. Zu 2 g $BiCl_3$ und 10 g KJ in 30 ml Wasser fügt man eine saure Lösung (pH = 3) von 5 g Novalgin in 50 ml Wasser. Nach 24 Stunden filtriert, wäscht und trocknet man den orangeziegelroten Niederschlag wie bei VIII—X.

Analyse $[Bi\,mAm_3][BiJ_6]$ (1831,24) : *Ber.* : Bi 22,85 ; J 41,50 ; N 6,89 %
Gef. : Bi 22,87 ; J 41,88 ; N 6,67 %

Löslichkeitsverhältnisse und Wärmebeständigkeit ähnlich wie bei VIII—X.

D. $[Hg\ X_2]J_2$

XII. X = Amino-antipyrin. Man kocht die Lösung von 2,5 g Amino-antipyrin und 5 g HgJ_2 in 50 ml 95 % Äthanol und filtriert heiß. Auf dem Filter bleibt der Überschuß von HgJ_2 zurück. Aus dem Filtrat fällt die gelblich gefärbte Komplexverbindung aus, die aus Äthanol umkristallisiert wird.

Analyse $[HgAm_2]J_2$ (860,88) : *Ber.* : Hg 23,30 ; J 29,49 ; N 9,76 %
Gef. : Hg 23,69 ; J 29,81 ; N 9,94 %

Die Verbindung ist praktisch unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und organischen Lösungsmitteln, aber leicht löslich in Ketonen.

E. $[MeAm_3H_2O]J_2$

XIII. Me = Ni. Man versetzt 3 g Amino-antipyrin und 1,5 g Ni $(NO_3)_2.6H_2O$ in 50 ml 50% Alkohol mit 4 g KJ in 15 ml Wasser und rührt kräftig um. Der kristallinische, bläulichgrün gefärbte Niederschlag wird gekühlt (0°), nach 2 Stunden filtriert, mit 50 % Alkohol (0°), dann mit 95 % Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen und vor Luft und Licht geschützt über $CaCl_2$ getrocknet.

Analyse $[NiAm_3H_2O]J_2$: *Ber.* : Ni 6,24 ; J 26,99 ; N 13,41 %
Gef. : Ni 6,01 ; J 27,08 ; N 13,68 %
Molekulargewicht : *Ber.* : 940,18 ; *gef.* : 942,31.

Die Verbindung ist etwas löslich in Wasser und Alkohol, schwerlöslich in verdünnten Säuren, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

XIV. Me = Co. Zu 3 g Co $(NO_3)_2.6H_2O$ und 6 g KJ in 50 ml Wasser fügt man 3 g Amino-antipyrin in 50 ml Wasser und rührt kräftig um. Der rosaviolett gefärbte Niederschlag wird wie XIII behandelt.

Analyse $[CoAm_3H_2O]J_2$ (940,41) : *Ber.* : Co 6,26 ; J 26,99 ; N 13,41 %
Gef. : Co 5,99 ; J 27,11 ; N 13,22 %

Löslichkeitsverhältnisse wie bei XIII; etwas leichter löslich in Wasser.

Es wurden neue Komplexverbindungen des Bi, Hg, Co und Ni mit Pyrazolonliganden und Jod beschrieben.

Von den 14 Verbindungen wurden einige in stark saurem Medium, andere bei pH = 5—6 erhalten. Co und Ni bilden Aquosalze.

An Hand ihrer Zusammensetzung werden die Verbindungen in 5 Gruppen geteilt.

Es wird gezeigt daß die Hg-(Cd und Zn)-Verbindungen mit einem Pyramidon — wegen angeblichem Nichterfüllen der koordinativen Erfordernisse — keine Anomalie darstellen, so wie dies im Schrifttum der letzten Jahre behauptet wurde.

Mit Hilfe des Beweismaterials werden die Pyrazolonliganden, Pyramidon, Amino-antipyrin und Methyl-amino-antipyrin als zweizähnig betrachtet und in ihren Metallverbindungen liegt keine Anomalie vor.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 641–647 (1965)

SYNTHESIS OF PYRIDAZINE AND BENZOPYRIDAZINE DERIVATIVES. III

ION ZUGRĂVESCU, MAGDA PETROVANU, EUGENIA RUCINSCHI
and MARIA CAPROŞU

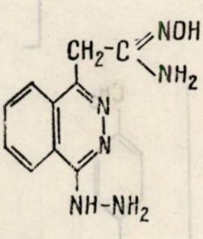
Department of Organic Chemistry, "A. I. Cuza" University, Jassy

Received July 7, 1964

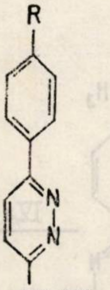
In order to obtain several new compounds with hypotensive activity, we synthesized derivatives of 1-methyl-phthalazine and 3-*p*-tolyl-pyridazine. Using Ratke reaction, we have introduced in the 6th position of the pyridazinic nucleus and in the 4th position of the phthalazinic nucleus a residue of guanidine and amino-guanidine. We also synthesized substituted derivatives of thiosemicarbazides containing a residue of 6-*p*-tolyl-pyridazine, as well as some of their products of cyclisation.

In our previous researches [1,2] we synthesized several new compounds with pyridazinic and phthalazinic structure. By these syntheses we aimed to obtain products with a high hypotensive activity and reduced toxicity, in comparison with some combinations of a similar structure mentioned in the literature. [3]

Of all the compounds obtained previously by us, and whose hypotensive action was determined on animals, only two proved to be particularly active, namely : 1-hydrazino-4-methyl-amidoximo-phthalazine (I) and 3-anisil-6-hydrazino-pyridazine(II,$R = OCH_3$).



I



II $R = -OCH_3; CH_3$

---

[1] I. Zugrăvescu, M. Petrovanu and E. Rucinschi, *Anal. Sti., Univ. "Al. I. Cuza" Jassy. Sect.*, *I*, **7**, 169 (1961).

[2] I. Zugrăvescu, M. Petrovanu and E. Rucinschi, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 1405 (1962).

[3] F. Gross, I. Druey and R. Mayer, *Experientia*, **6**, 19 (1950).

The interesting results that we reached by the synthesis of these products urged us to carry on our study in this manner.

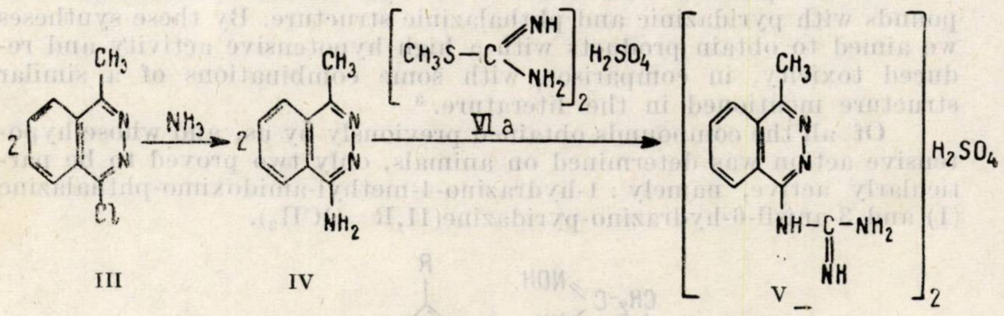
We tried to obtain new pyridazinic and phthalazinic derivatives in order to put into evidence some relations between the hypotensive activity and the molecular structure.

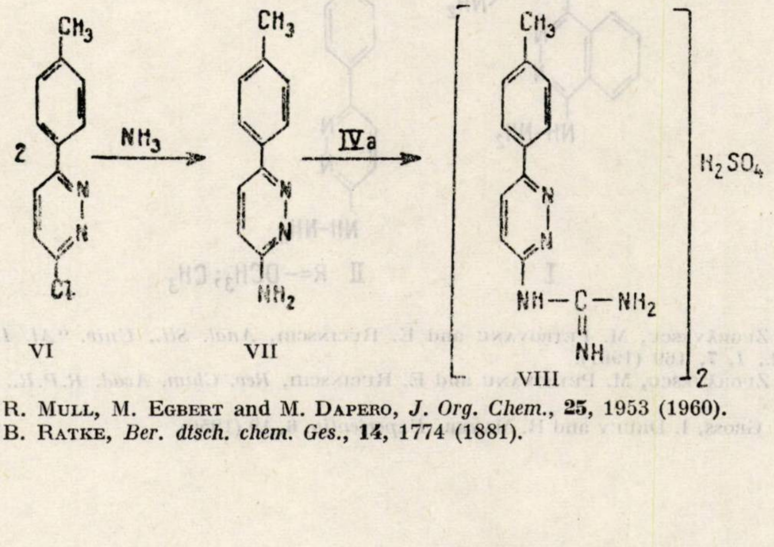
The literature mentions the strong hypotensive activity of some derivatives of guanidine. Thus R. Mull and co-workers[4] synthesized the 2-octa-hydro-azocynyl-ethyl-guanidine sulphate endowed with important hypotensive properties. This product, known under the name of "guanethidin" is now used in current therapeutics.

Along the same line, we considered that it would be of interest to obtain and study several guanidinic and aminoguanidinic derivatives of pyridazine and phthalazine. By the synthesis of such compounds we intended to point out the synergetical action particularly of the guanidinic group on the pyridazinic and benzopyridaziniccycle.

In order to introduce a rest of guanidine into the pyridazinic and phthalazinic molecule, the Ratke[5] reaction was used.

Amino-derivatives of type IV and VII were obtained by treating the chloro-derivatives III and VI with ammonia. Condensing these amines with S-methyl-isothiourea, we obtained guanidinic derivatives of structure V and VIII.

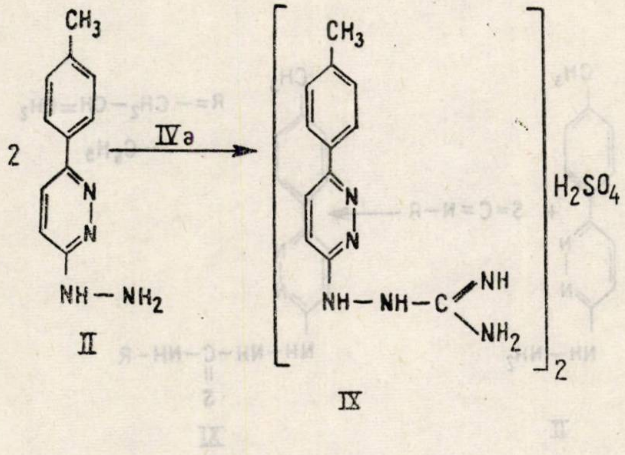




[4] R. Mull, M. Egbert and M. Dapero, *J. Org. Chem.*, **25**, 1953 (1960).

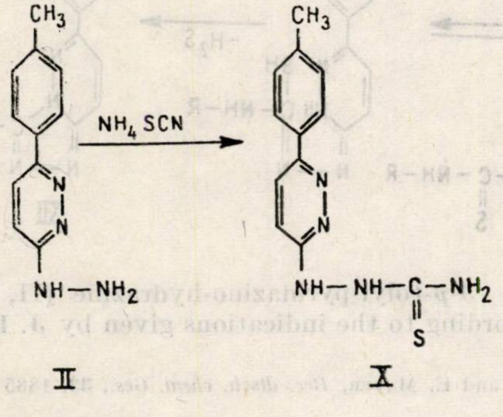
[5] B. Ratke, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **14**, 1774 (1881).

By extending the Ratke reaction to the hydrazinic group, the aminoguanidinic derivatives of 3-(*p*-tolyl)-6-hydrazino-pyridazine were obtained according to the following scheme :

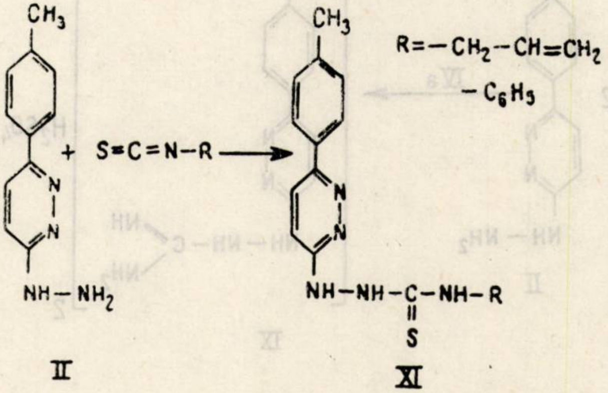


Another line of research adopted in our work had as starting point the hydrazino-derivatives of pyridazine. They proved to be particularly active hypotensive agents. We proposed to synthesize a series of substitute derivatives to the hydrazinic nitrogen atom in order to find out to what extent these structural modifications influence the hypotensive activity of the starting product.

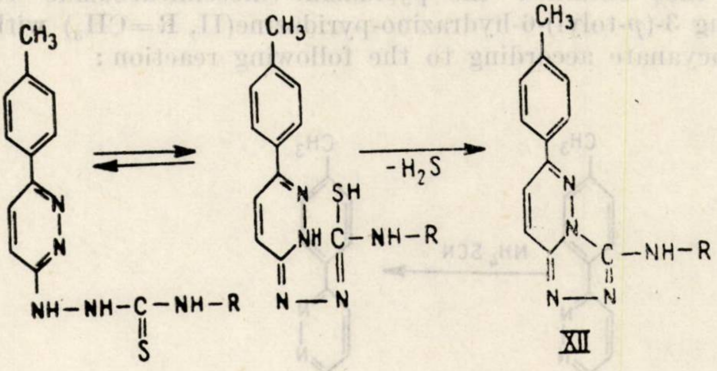
We thus obtained the pyridazine-thiosemicarbazide compound by treating 3-(*p*-tolyl)-6-hydrazino-pyridazine(II, $R=CH_3$) with ammonium thiocyanate according to the following reaction :



The reaction between 3-(*p*-tolyl)-6-hydrazino-pyridazine (II, $R=CH_3$) and allylisothiocyanate and phenylisothiocyanate led to 1-(3′-*p*-tolyl-pyridazinyl-[6′])-phenyl-thiosemicarbazide (XI, $R = C_6H_5$) and to 1-(3′*p*-tolyl-pyridazinyl-[6′])-4-allyl-thiosemicarbazide (XI, $R = -CH_2-CH=CH_2$).


CH₃
+ S=C=N−R
NH−NH₂
II
CH₃
R=−CH₂−CH=CH₂
−C₆H₅
NH−NH−C−NH−R
S
XI

By boiling thiosemicarbazide of type (XI) in acetic acid according to the indication given by W. Markwald and E. Mayer [6] for the chinoline derivatives, triazinic derivatives of type (XII) were obtained as in the scheme below :

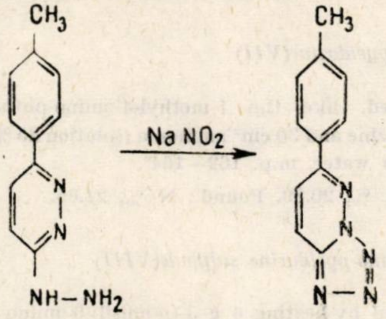

CH₃
NH−NH−C−NH−R
S
CH₃
SH
NH C−NH−R
N — N
−H₂S
CH₃
C−NH−R
N — N
XII

By treating 3-*p*-tolyl-pyridazino-hydrazine (II, $R=CH_3$) with sodium nitrite according to the indications given by J. Druey and B. H.

---

[6] W. Markwald and E. Mayer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **33**, 1885 (1900).

Ringier for phthalazine derivatives, one obtains tetrazolic derivatives of type (XIII)



II XIII

Some of the new products synthesized by us, have been studied from the view-point of physiological activity by a research group led by prof. G. Popovici from the Jassy Medical-Pharmaceutical Institute.

The hypotensive activity was experimented on dogs anaesthetized with chloralose; each substance was administered by intravenous injection and the carotidian pression was registered with a Ludwig kimograph.

The 1-(3′-*p*-tolyl-pyridazinyl-[6′])-4-allyl-thiosemicarbazide (XI) and 1-(3′-*p*-tolyl-pyridazinyl-[6′])-thiosemicarbazide(X) administered in successive doses, produced a sudden lowering of the arterial tension proportional to the dose. The return to the normal state is however rapid. No modifications of respiration have been noticed.

The 3-*p*-tolyl-6-aminoguanidine-pyridazine sulphate(IX) gave only a hypotensive bend. However, by doses of 5 mg/kg per body weight, an obvious and lasting hypotension is being engendered. Initially, the arterial pressure decreases with 20 mmHg, then after a short return, it lowers gradually with 60 mmHg. The decrease of the arterial tension lasts one hour returning, within almost half an hour, to the initial value.

EXPERIMENTAL

1-methyl-4-amino-phthalazine(IV)

It has been obtained by heating 5 g of 1-methyl-chlorophthalazine with 25 cm³ ammonia (25 %) in a sealed tube at 120—130° for 15 hours. The product is white and crystalline, m.p. 178—180°, after recrystallization from water.

$C_9H_9N_3$ (159) Calcd.: N %, 26.41, Found: N %, 26.62.

1-methyl-4-guanidino-phthalazine sulphate(V)

1.5 g of 1-methyl-4-phthalazine is suspended in a solution of 1.5 g S-methyl-isothiourea sulphate in 20 cm³ water. The mixture is boiled for 10—15 hours (till the emission of methylmer-

captan ceases). Towards the end of the reaction a white product is separated after recrystallization from water, m.p. 280°.
$(C_{10}H_{11}N_5)_2H_2SO_4$ (500) Calcd. : N %, 28.00, Found : N %, 27.94 ; 28.33.

*3-(*p*-anisil)-6-amino-pyridazine(VII)*

It has been obtained, like the 1-methyl-4-amino-phthalazine, starting from 5 g 3-(*p*-anisil)-6-chloro -pyridazine and 30 cm³ ammonia (solution 25 %). It is a white, nacreous product recrystallized from water, m.p. 162–164°.
$C_{11}H_{11}N_3O$ (201) Calcd. : N %, 20.89, Found : N %, 21.65.

*3-(*p*-anisil)-6-guanidino-pyridazine sulphate(VIII)*

It has been prepared by heating 4 g 3-(*p*-anisil)-6-amino-pyridazine with 3 g methylisothiourea. The product, after recrystallization from water, is white, m.p. 180°.
$(C_{12}H_{13}N_{5O})_2H_2SO_4$ (584) Calcd. : N %, 23.97, Found : N %, 23.57.

*3-(*p*-tolyl)-6-aminoguanidino-pyridazine sulphate(IX)*

It has been prepared by heating 1 g 3-(*p*-tolyl)-6-hydrazino-pyridazine with 0.75 g S-methyl-isothiourea in 10 cm³ water. The mixture is boiled till the freeing of methylmercaptan has ceased. Towards the end of reaction, a white product is separated, after recrystallization from water, m.p. 245°.
$(C_{12}H_{14}N_6)_2H_2SO_4$ (582) Calcd. : N %, 28.86, Found : N %, 28.19 ; 28.20.

*1-(3′-*p*-tolyl-pyridazinyl-[6′])-thiosemicarbazide(X)*

0.45 g ammonium isothiocyanate and 1 g 3-(*p*-tolyl)-6-hydrazino-pyridazine chlorhydrate (II,R=CH_3) are boiled in 10 ml glacial acetic acid for four hours. By precipitating the solution with water, a white yellowish precipitate is obtained. After recrystallization from alcohol the m.p. is 210°.
$C_{12}H_{13}N_5S$ (259) Calcd. : N %, 27.02, Found : N %, 27.06.

*1-(3′-*p*-tolyl-pyridazinyl-[6′]-4-allyl-thiosemicarbazide(XI,* R= $-CH_2-CH{=}CH_2$)

It has been obtained by heating on a water bath, a solution of 2 g 3-(*p*-tollyl)-6-hydrazino-pyridazine(II, R=CH_3) in 10 cm³ methylalcohol, with 1 g allylisothiocyanate, for 10 minutes. After recrystallization from alcohol a white crystallized product with m.p. 198–199° is obtained.
$C_{15}H_{17}N_5S$ (299) Calcd. : N %, 23.41, Found : N %, 24.04 ; 24.09.

*1-(3′-*p*-tolyl-pyridazinyl-[6′])-4-phenyl-thiosemicarbazide (XI,* R= $-\ C_6H_5$)

It was obtained like the former product, starting from the 3-(*p*-tolyl)-6-hydrazino-pyridazine(II, R= CH_3) and phenylisothiocyanate. After recrystallization from alcohol the white product has as melting point 156°.
$C_{18}H_{17}N_5S$ (335) Calcd. : N %, 20.89, Found : N %, 20.70.

*3-allylamino-6-*p*-tolyl-triazolo-pyridazine(XII,* R= $-\mathrm{CH_2{-}CH{=}CH_2}$)

2 g 1-(3′-*p*-tolyl-pyridazinyl-[6])-4-allyl-thiosemicarbazide has been solved in 34 cm^3 of acetic acid and boiled four hours, water is added and the solution is neutralized with sodium hydroxide until a yellow precipitate appears having, after recrystallization from ethyl acetate, m.p. 184°.

$C_{15}H_{15}N_5$ (265) Calcd. : N %, 26.41, Found : N %, 26.69.

*3-phenylamino-6-*p*-tolyl-triazolo-pyridazine(XII,* R= $-\mathrm{C_6H_5}$)

It has been obtained like 3-allylamino-6-*p*-tolyl-triazolopyridazine (XII, R= $-\mathrm{CH_2-CH=CH_2}$) by boiling in acetic acid; yellow product with m.p. 174°.

$C_{18}H_{15}N_5$ (301) Calcd. : N %, 23.25, Found : N %, 23.80.

*6-(*p*-tolyl)-tetrazolic-pyridazine(XIII)*

6 g (*p*-tolyl)-6-hydrazino-pyridazine have been solved in 20 cm^3 acetic acid (0.2 n) to which a solution of 2.1 g sodium nitrite in 5 cm^3 water has been added. After a light heating of the mixture, the tetrazolic derivative is separated. It recrystallizes from alcohol 50%. It is a white crystallized product with m.p. 202°.

$C_{11}H_9N_5$ (211) Calcd. : N %, 33.17, Found : N %, 33.49.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 649–657 (1965)

RÉACTIONS PHOTOCHIMIQUES DANS LA SÉRIE DES DÉRIVÉS DES *o*-NITRO-BENZYLIDÈNE-ACÉTALS.[1] XXI.

L'ACÉTALISATION DE L'*o*-NITRO-BENZALDÉHYDE PAR LES 1 : 2-*o*-ISOPROPYLIDÈNE-MIOINOSITOL, ÉPIINOSITOL ET (—)INOSITOL

SORIN MAGER et MARIA IONESCU

Chaire de chimie organique de l'Université « Babeş-Bolyai » de Cluj,
Chaire de chimie, Institut Pédagogique de 3 ans, Cluj

Reçu le 12 novembre 1964

On discute la possibilité de l'acétalisation des paires de groupements hydroxyliques voisins 1,2, situés en positions *trans* dans les polyols cycliques, par l'analyse confirmationnelle. Par l'acétalisation de l'*o*-nitro-benzaldéhyde par le 1 : 2—*o*—isopropylidène-mioinositol, on apporte des preuves à l'appui de la structure du 0-(*o*-nitro-benzylidène)-mioinositol,[2] qui confirment l'acétalisation de deux paires de groupements hydroxyliques 1, 2, situés en *trans e, e*. On étudie aussi la réaction d'acétalisation de l'*o*-nitro-benzaldéhyde par l'épi- et le (-)inositol, lorsqu'on obtient également des triacétals comme seuls produits de réaction.

L'acétalisation du mioinositol par l'*o*-nitro-benzaldéhyde, présentée dans un travail antérieur,[2] offre des possibilités intéressantes d'étude dans le domaine de l'acétalisation des polyols cycliques, en ce qui concerne le problème si longuement discuté de la réactivité différente des groupements hydroxyliques voisins situés en positions *cis* et *trans*.

L'obtention d'un triacétal par la condensation du mioinositol avec l'*o*-nitro-benzaldéhyde soulève le problème de la possibilité de l'acétalisation de deux paires de groupements hydroxyliques situées en *trans*. Ce fait vient en contradiction avec la règle de l'acétalisation des groupements hydroxyliques voisins situés en *cis*, règle établie par Boeseken[3-5] et confirmée par Derx[6] en vertu des modèles moléculaires

[1] M. Ionescu et S. Mager, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **1**, 13 (1964).

[2] I. Tănăsescu et S. Mager, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **1**, 69 (1962).

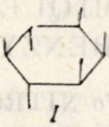
[3] J. Boeseken, *Rec. Trav. chim.*, **39**, 183, 186 (1920).

[4] J. Boeseken, *Rec. Trav. chim.*, **40**, 553 (1921).

[5] J. Boeseken, *Rec. Trav. chim.*, **45**, 489 (1926).

[6] A. G. Derx, *Rec. Trav. chim.*, **41**, 318 (1922).

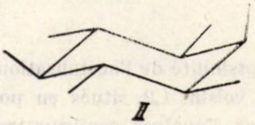
fomulés par la stéréochimie classique, qui attribue au mioinositol la structure I.



I

Des données plus récentes indiquent cependant que Christian,[7] Fenton,[8] Price[9] et Angyal[10,11] ont obtenu des acétals ou des esters où, à côté des paires de groupements hydroxyliques situées en cis, réagissent aussi des paires de groupements voisins situées en trans.

L'analyse conformationnelle démontre sans contredit que dans une forme « chaise » idéale la distance entre les substituants *cis* 1, 2 (*a*, *e*) est égale à la distance entre deux substituants *trans* au cas où ceux-ci occupent des positions équatoriales (*e*, *e*). Ce fait ne s'observe pas dans la représentation graphique conventionnelle (II) que l'analyse conformationnelle attribue au mioinositol, mais il devient évident au moment où on fait appel au modèle spatial représenté dans la figure 1. On observe en effet aisément que la distance qui sépare les atomes de carbone *cis* de la position 1 et 2 (*a*, *e*) est égale à la distance qui sépare les atomes d'oxygène *trans* de la position 3 et 4 (*e*, *e*) ou de la position 5 et 6 (*e*, *e*).



II

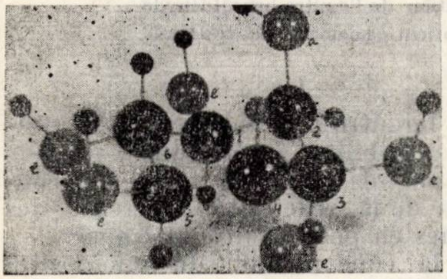


Fig. 1

Une conséquence naturelle de ce qui vient d'être dit serait la formation tout aussi aisée d'acétals impliquant des groupements hydroxyliques *cis* (*a*, *e*) et des groupements hydroxyliques *trans* (*e*, *e*). Les faits expérimentaux prouvent néanmoins que l'acétalisation ou la cétalisation d'une paire de groupements hydroxyliques *trans e*, *e* découle beaucoup plus difficilement que celle des groupements de la position *cis*, et seulement par la méthode de l'interéchange cétalique [8, 12] dans le cas du trans-1, 2-cyclohexane-diol, par exemple.

---

[7] W. R. Christian, *Canad. J. Chem.*, **29**, 911 (1951).

[8] Fenton, Salcedo et Franz, *Abstracts 130th Meeting Amer. Chem. Soc.*, 7 (1956).

[9] C. Price et G. Berti, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1211 (1954).

[10] S. J. Angyal et C. G. Macdonald, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 686.

[11] S. J. Angyal et R. M. Hoskinson, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2985.

Hassel [13] fournit une explication logique pour ce phénomène, en tenant compte aussi des distorsions que subissent les molécules au cours du processus de formation d'un anneau de 5 atomes, processus qui suppose que les substituants 1, 2 soient amenés dans une position coplanaire plus proche. Il en découle la conclusion que la déformation que subit l'anneau cyclohexanique comme suite de la rotation des substituants *cis* 1, 2 (*e*, *a*) autour de l'axe de liaison des atomes de carbone 1, 2 (fig. 2) est un processus qui réclame peu d'énergie d'activation et a donc lieu facilement, tandis que la déformation que subit l'anneau dans le cas de la rotation des substituants *trans* 1, 2 (*e*, *e*) (fig. 3) conduit à un bombement de l'anneau cyclohexanique, lorsque deux groupements axiaux se rapprochent l'un de l'autre. Ce processus souffre un empêchement stérique : il réclame une énergie d'activation considérable qui se traduit par une réactivité diminuée.

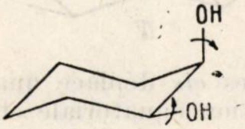


Fig. 2

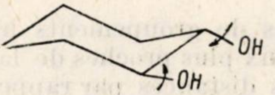


Fig. 3

Cette conception de Hassel, reprise par Angyal, [10] explique pourquoi le *trans*-1,2-cyclohexandiol ne réagit pas avec l'-*o*-nitro-benzaldéhyde (2) dans les conditions où l'isomère *cis* réagit.

C'est également en vertu de cette conception que Angyal a essayé d'expliquer [14] la cétalisation anormalement malaisée du mioinositol avec l'acétone, quoiqu'il s'agisse de deux groupements hydroxyliques *cis* ; il montrait que le mioinositol a une conformation défavorable pour l'attachement d'un cycle de cinq atomes parce que la rotation du groupement hydroxylique axial (fig. 4) lié à l'atome de carbone C^2 vers la

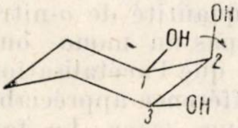


Fig. 4

---

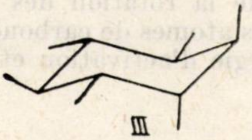
[12] C. Piantodosi, C. Anderson, E. Brecht et C. Yabro, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 6613 (1958).

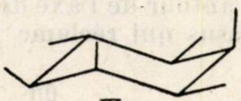
[13] O. Hassel et B. Ottar, *Acta Chem. Scand.*, **1**, 929 (1947).

[14] S. J. Angyal et D. I. McHugh, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1423.

coplanarité est empêchée par les deux groupements voisins équatoriaux assez volumineux.

Afin d'expliquer le fait que le (—)-inositol (III) et l'épiinositol (IV) engendrent néanmoins des triacétals avec l'acétone (où réagit donc aussi une paire de groupements hydroxyliques situés en *trans*), Angyal [10] montre que la formation de deux cycles cétaliques par l'intermédiaire de deux paires de groupements hydroxyliques *cis* déplace quatre groupements axiaux plus proches de la conformation équatoriale et que, de la sorte, leurs distances par rapport aux deux autres groupements axiaux augmentent. La conséquence de ce fait est que la rotation indiquée à la fig. 2, nécessaire à la création du troisième cycle cétalique, moins empêchée, devient possible. L'auteur conclut que la réaction de condensation de cette paire hydroxylique dans la conformation *trans e*, *e* est possible seulement lorsque deux paires *cis* ont réagi au préalable, et que les groupements *trans e*, *e* réagissent plus lentement que les groupements *cis*. Cela est attesté par le fait que l'on obtient un mélange de di- et tri-isopropylidène dérivés comme produits de réaction de la cétalisation, de même que par le fait que — ainsi qu'il a été montré ailleurs [15] — la migration d'un reste phosphorique par l'intermédiaire d'un produit cyclique se fait plus rapidement entre les groupements voisins *cis* qu'entre les groupements voisins *trans e*, *e*.


III


IV

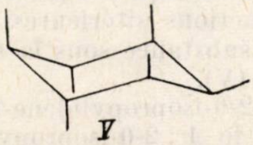
Cette explication n'est guère satisfaisante dans le cas de l'acétalisation du mioinositol avec l'*o*-nitro-benzaldéhyde, quand on obtient un tri-(*o*-nitro-benzylidène)-dérivé, [2] où l'on doit admettre l'acétalisation de deux paires de groupements hydroxyliques situées en position *trans*. Comme on l'a montré dans un travail précédent, [1] dans la réaction ci-dessus la diminution de la quantité de *o*-nitro-benzaldéhyde introduite dans la réaction ne donnait pas un mono- ou diacétal comme produit intermédiaire, ce qui prouve que l'acétalisation a lieu à la même vitesse ou, en tout cas, sans une différence appréciable de vitesse pour la paire de groupements hydroxyliques *trans*. La formation du tri-0-(*o*-nitro-benzylidène)-mioinositol ne confirme donc pas l'observation de Angyal, [10] selon laquelle, pour pouvoir obtenir la cyclisation d'une paire de groupements hydroxyliques *trans*, on doit obtenir au préalable la cyclisation de deux paires de groupements *cis*. Il est vrai que dans un travail ultérieur [11] il est mentionné que dans des conditions plus drastiques (par (interéchange cétalique), la préexistence d'un seul groupement cétalique *cis* suffit pour qu'on puisse introduire un groupement cétalique *trans*.

---

[15] S. J. Angyal et M. E. Tate, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4122.

En ce qui concerne la structure du triacétal obtenu par la condensation du mioinositol avec l'*o*-nitro-benzaldéhyde, nous avons jugé nécessaire d'apporter des preuves en faveur de la structure formulée auparavant, [2] parce qu'il serait possible, en principe, d'obtenir un triacétal où, à côté de la paire de groupements hydroxyliques de *cis* 1,2, pourraient réagir les deux paires de groupements hydroxyliques *cis* de la position 3,5 et 4,6.

Pour pouvoir admettre la cétalisation des groupements *cis* 1, 3 (*a*, *a*), il est indispensable de supposer que dans la réaction qui a lieu est impliqué le second isomère conformationnel « chaise », moins stable du mioinositol (*a*, *e*, *a*, *a*, *a*, *a*), qui possèderait un seul groupement hydroxyle équatorial et cinq groupements axiaux, comme il ressort de la formulation V ou, mieux encore, du modèle spatial consigné dans la figure 5.



V

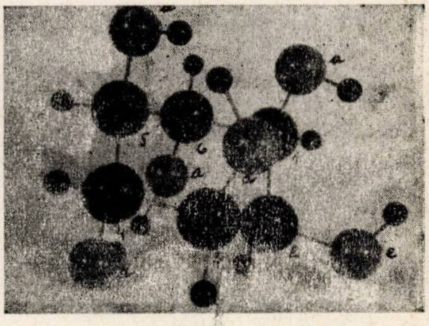
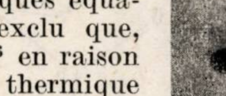


Fig. 5

Assurément, dans des conditions ordinaires, le mioinositol se trouve dans la conformation plus stable II avec cinq groupements hydroxyliques équatoriaux. Mais il n'est pas exclu que, ainsi que le montre Eliel, [16] en raison des vitesses d'équilibration thermique des isomères de conformation, qui sont d'ordinaire plus grandes que les vitesses des réactions chimiques, une réaction découlant d'un mécanisme qui implique un état de transition dont les exigences géométriques sont mieux satisfaites par la conformation moins stable (dans notre cas la conformation V), ait lieu à partir de cette conformation moins stable.

En vue d'élucider la structure du tri-0-(*o*-nitro-benzylidène)-mioinositol on a synthétisé le 1,3 cis-cyclohexandiol qui, par condensation avec l'*o*-nitro-benzaldéhyde, pourrait donner naissance à un acétal si l'on admettait l'hypothèse de l'acétalisation des groupements hydroxyliques *cis* 1, 3, donc en admettant la participation à la réaction de l'isomère conformationnel VI avec deux groupements hydroxyliques



VI

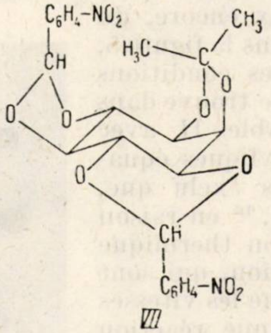
---

[16] E. Eliel, *Experientia*, **9**, 91 (1953).

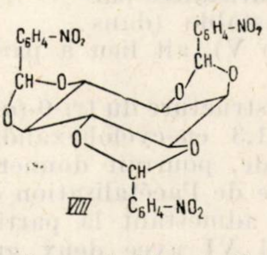
en positions axiales. Les essais d'acétalisation du 1.3 *cis*-cyclohexandiol avec l'*o*-nitro-benzaldéhyde ont donné un résultat négatif ; on a pu récupérer environ 90% de l'*o*-nitro-benzaldéhyde introduite dans la réaction.

Afin d'apporter un argument décisif au problème de la structure du tri-0-(*o*-nitrobenzylidène)-mioinositol, on a eu recours au 1 : 2-0-isopropylidène-mioinositol, substance qu'on a synthétisée selon les indications de Dangschat [17] et de Angyal [10—18]. Par la formation du cycle cétalique aux atomes de carbone *cis* 1 : 2, la conformation du mioinositol avec cinq groupements hydroxyliques équatoriaux (II) est stabilisée, de sorte que, au cours des réactions ultérieures, on ne peut plus admettre un éventuel passage de la substance sous la forme de l'isomère conformationnel *a*, *e*, *a*, *a*, *a*, *a* (V).

En condensant le 1 : 2-0-isopropylidène-mioinositol avec l'*o*-nitrobenzaldéhyde, on obtient le 1 : 2-0-isopropylidène-3 : 4-5 : 6-di-0-(*o*-nitrobenzylidène)-mioinositol (VII), fait qui confirme la structure attribuée auparavant [2] au produit de condensation entre le mioinositol et l'*o*-nitrobenzaldéhyde (VIII), structure qui prouve la possibilité de l'acétalisation de deux paires de groupements hydroxyliques *trans e, e*. Cette structure concorde aussi avec la formule probable attribuée à l'acide phytinique, [19] de sorte que les faits précédemment exposés constituent un argument en



VII



VIII

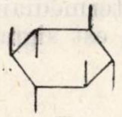
---

[17] G. DANGSCHAT, *Naturwiss.*, **30**, 146 (1942).

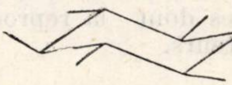
[18] S. J. ANGYAL, P. T. GILHAM, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1417.

[19] W. KARRER, « Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe » Birkhauser, Basel, 1958, p. 116.

plus en faveur de cette structure de l'acide phytinique. Les résultats obtenus sur le comportement du mioinositol à l'acétalisation avec l'*o*-nitro-benzaldéhyde ont porté notre attention sur le comportement d'autres inositols au cours de la réaction d'acétalisation. Le cas le plus intéressant nous a paru celui du scyloinositol, dont la configuration (IX) et la conformation (X) indiquent trois paires de groupements hydroxyliques situées en *trans* (*e*, *e*).

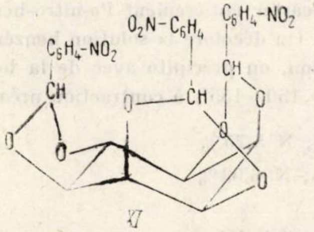


IX

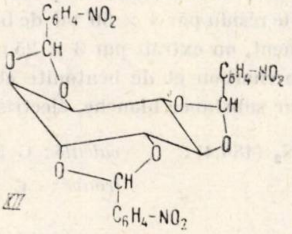


X

Les essais de condensation du scyloinositol, synthétisé selon les indications fournies par la littérature,[20-24] avec l'*o*-nitro-benzaldéhyde en présence de pentoxyde de phosphore, dans les mêmes conditions dans lesquelles on a effectué l'acétalisation du mioinositol, ne conduisent pas à la formation d'un acétal. Ce résultat confirme l'hypothèse d'Angyal, qui suppose que l'existence d'au moins une paire de groupements en position *cis* voisine est nécessaire. On a effectué aussi l'acétalisation de l'épiinositol (IV), synthétisé suivant les indications de la littérature,[25] avec l'*o*-nitro-benzaldéhyde, le produit de condensation s'avérant être



XI



XII

également un triacétal (XI), fait qui confirme les résultats obtenus par Angyal.[10]

Afin de compléter l'étude de l'acétalisation des inositols avec l'*o*-nitro-benzaldéhyde, on a effectué aussi la réaction d'acétalisation du (—)-inositol dans les mêmes conditions (avec du pentoxyde de phosphore) et on a obtenu une substance qui s'avère être également un triacétal (XII) où, en dehors des deux paires de groupements hydroxyliques situées en *cis*, réagit aussi une paire située en *trans*. Ce résultat confirme lui aussi les résultats de Angyal relatifs à la cétalisation des polyols avec l'acétone. Dans notre cas, nous n'avons pourtant obtenu que le triacétal (—)-inositol, avec un rendement de 30%, sans qu'on ait pu

[20] K. Heyns, *Chem. Ber.*, **86**, 833 (1953).
[21] K. Heyns, *Liebigs Ann. Chem.*, **588**, 177 (1947).
[22] E. Karter, *J. Biol. Chem.*, **174**, 415 (1948).
[23] T. Posternak, *Helv. Chim. Acta*, **25**, 746 (1942).
[24] T. Posternak, *Helv. Chim. Acta*, **19**, 1007 (1936).
[25] T. Posternak, *Helv. Chim. Acta*, **19**, 1333 (1936).

séparer ou identifier d'autres produits de réaction (d'éventuels mono- ou diacétals).

Egalement intéressante aurait été l'étude de l'acétalisation avec l'*o*-nitro-benzaldéhyde du *cis*-inositol qui, bien qu'il ait tous les six groupements hydroxyliques en *cis*, se conduit de façon anormale, formant un dicétal avec l'acétone (11), ainsi que l'étude du mode suivant lequel a lieu l'acétalisation du mucoinositol. Par malheur, la synthèse de ces inositols découle par de nombreuses phases intermédiaires à petits rendements, phases dont la reproductibilité limitée est signalée parfois même par les auteurs.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1 :2-0-isopropylidène-3 : 4 — 5 : 6 di-0-(o-nitro-benzylidène)-mioinositol (VII)

On pile intimement 0,5 g de 1 : 2-0-isopropylidène-mioinositol avec 0,8 g de *o*-nitrobenzaldéhyde et 0,8 g de pentoxyde de phosphore et on introduit le mélange dans un flacon Erlenmeyer que l'on chauffe à l'étuve pendant 6 heures à 48 — 50°. On additionne de 200 ml d'eau, on homogénise bien le produit et, après dépôt du précipité, on décante l'eau. On répète l'opération de lavage à l'eau avec encore 2 × 200 ml d'eau. On rince avec 50 ml d'alcool aqueux 50 %, puis avec 50 ml d'alcool aqueux 75 % et enfin avec 50 ml d'alcool 96 %. Après séchage, on extrait le résidu par 8 × 50 ml de benzine afin d'écarter entièrement l'*o*-nitro-benzaldéhyde et, finalement, on extrait par 3 × 25 ml de benzène. On décolore la solution benzénique avec un peu de charbon et de bentonite et, après filtration, on précipite avec de la benzine. On obtient une substance blanche, électrisable, au p.f. = 150 — 155°, à contraction préalable.

$C_{23}H_{22}O_{10}N_2$ (486,4) : *calculé* : C 56,79 ; H 4,55 ; N 5,75 %
trouvé : C 56,54 ; H 4,68 ; N 6,03 %

1 :2 — 3 : 4 — 5 :6-tri-0-(o-nitro-benzylidène)-épiinositol (XI)

On pile 0,05 g d'épiinositol avec 0,15 g de *o*-nitro-benzaldéhyde et 0,2 g de pentoxyde de phosphore, et on maintient 12 heures à 50 — 60°. On ajoute 50 ml d'alcool aqueux 50 %, puis deux fois 50 ml d'alcool 75 % et 96 %, puis on extrait le résidu séché, après extraction par la benzine, par 2 × 25 ml de benzène. La solution obtenue après décoloration est précipitée par la benzine, et l'on obtient un précipité floconneux fin. Après séchage, la substance se présente sous la forme d'une poudre blanche électrisable, soluble dans le benzène, le dioxane et l'acétone, au p.f = 118 — 127°.

$C_{27}H_{21}O_{12}N_3$ (579,4) *calculé* N 7,25 %
trouvé N 7,58 %

1 :2 — 3 : 4 — 5 :6-tri-0-(o-nitro-benzylidène)-(-)inositol (XII)

On pile 0,5 g de (-) -inositol avec 1,5 g de *o*-nitro-benzaldéhyde et 1,5 g de pentoxyde de phosphore, puis on maintient le mélange durant 15 heures à 60°. On macère le produit de réaction avec 100 ml d'alcool aqueux 50 %, puis avec 100 ml d'alcool aqueux 75 % et enfin on rince avec 50 ml d'alcool 96%. Le résidu sec est extrait par 3 × 20 ml de benzine, puis par 3 × 25 ml de benzène. On précipite la solution benzénique décolorée avec de la benzine. Il résulte 0,4 g ($R = 30\%$) de substance blanche, floconneuse, électrisable, au p.f. = 97–102°, à contraction préalable.

$C_{27}H_{21}O_{12}N_3$ (579,4) : *calculé* : C 55,96 ; H 3,65 ; N 7,25%
trouvé : C 56,31 ; H 3,84 ; N 7,62%

Revue Roumaine de Chimie, 10, 649–657 (1965)

tillée avec 50 ml d'alcool 96%. Le résidu sec est extrait par 3 × 20 ml de benzène, puis par 2 × 25 ml de benzène. On précipite la solution benzénique décolorée avec de l'[illegible] Il résulte 0,4 g ([illegible] = 30%) de substance blanche, [illegible], [illegible], au p.f. = 97–102° [illegible] préalable.

$C_{18}H_{18}O_{12}N_2$ ([illegible]) calculé : C 53,99; H [illegible]; N 7,25%

trouvé : C 54,11; H 4,84; N 7,62%

[illegible]

Revue Roumaine de Chimie, 10, 659–672 (1965)

POLYÉLECTROLYTES À BASE DE POLYMÈRES VINYLE-ALIPHATIQUES. VI.

RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE ET CERTAINES CARACTÉRISTIQUES DES ÉCHANGEURS DE CATIONS POLYÈNE-SULFONIQUES À BASE DE CHLORURE DE POLYVINYLE

IOAN SCONDAC, IGNAT POINESCU, ADRIAN CARPOV, GHEORGHE V. COTRUŢ et MIHAI DIMA

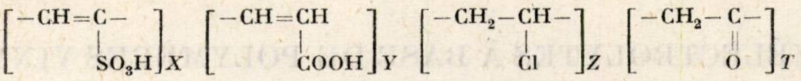
Académie de la R.P.R. filiale de Iassy
Institut de Chimie « Petru Poni » 41, Aleea Grigore Ghica Vodă, Iassy
Laboratoire de chimie physique des polyélectrolytes

Reçu à la rédaction le 9 novembre 1964

En nous basant sur les travaux antérieurs,$^{1-5}$ concernant la synthèse des échangeurs de cations polyène-sulfoniques obtenus par l'action de l'acide chlore-sulfonique sur le chlorure de polyvinyle, les caractéristiques de ces échangeurs de cations, leur mode de comportement en présence de certains agents chimiques et de la température, et aussi en ce qui concerne leur structure, on a établi dans le présent travail les relations qui existent entre la structure des échangeurs de cations polyène-sulfoniques ainsi préparés et leur comportement en présence des agents chimiques. De même, on a établi les relations mathématiques qui existent entre la structure de ces échangeurs de cations et certaines caractéristiques, comme les capacités d'échange sulfonique, carboxylique, l'analyse chimique élémentaire, la période, la fréquence et l'anneau élémentaire.

I. INTRODUCTION

Dans une série de travaux,$^{1-5}$ les échangeurs de cations polyène-sulfoniques obtenus par la sulfonation du chlorure de polyvinyle (CPV) à l'acide chlore-sulfonique (ACS) en présence de 1,2-dichlore-éthane (DCE) ont été étudiés sous différents aspects. La structure de ces échangeurs de cations peut être présentée par les unités suivantes :



$$\left[-CH=\underset{SO_3H}{\underset{|}{C}}-\right]_X \left[-CH=\underset{COOH}{\underset{|}{CH}}\right]_Y \left[-CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-\right]_Z \left[-CH_2-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\right]_T$$

$$\left[=CH-CHO\right]_U \left[-CH=CH-\right]_V \left[-CH-CH-\right]_W$$

dans lesquelles le nombre des unités structurales X, Y, Z, $T+U$, $V+W$, fonction des conditions de la synthèse varie dans les limites : $X = 7-18$; $Y = 5-26$, $Z = 7-27$; $T+U = 7-29$; $V+W = 24-52$.

Dans ce travail, nous nous proposons de déduire quelques relations qui peuvent exister entre la structure et certaines caractéristiques des échangeurs de cations à base du CPV.

II. CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

1. *Relations entre la structure et le comportement des échangeurs de cations vis-à-vis de différents agents chimiques et physiques*

Dans un des travaux antérieurs,[4] on a étudié le comportement des échangeurs de cations polyène-sulfoniques comparativement à celui des échangeurs de cations styrène-divinylbenzène-sulfoniques (Amberlite IR 120), en présence des solutions de H_2SO_4 N, NaOH 5 N, H_2O_2 10%, et vis-à-vis du traitement thermique à 180° en présence ou en l'absence de l'eau. A cette occasion, on a remarqué que l'Amberlite IR 120 se comporte en général mieux que les échangeurs polyène-sulfoniques en présence de H_2SO_4, NaOH et H_2O_2.

Une caractéristique des échangeurs de cations polyène-sulfoniques est le fait que la dégradation, respectivement le décroissement de la capacité d'échange totale et aussi les pertes en poids, sont très prononcées dans les premières 30 minutes, après quoi on n'observe plus une diminution appréciable. De plus on a constaté que la diminution de la capacité d'échange est due, en majorité, à la diminution du contenu en groupements carboxyliques, et plus ou moins à la diminution du nombre des groupements sulfoniques.[4]

---

[1] M. Dima, I. Scondac, Ig. Poinescu, A. Carpov et Gh. V. Cotruţ, *Studii şi Cercetări Şti., Chim. Fil. Iaşi*, **14**, 233, (1963).

[2] Ig. Poinescu, I. Scondac et M. Dima, *Studii şi Cercetări Şti., Chim. Fil. Iaşi*, **14**, 255, (1963).

[3] I. Scondac, Ig. Poinescu et M. Dima, *Studii şi Cercetări Şti., Chim. Fil. Iaşi*, **14**, 265, (1963).

[4] A. Carpov, Ig. Poinescu, I. Scondac, Fl. Popescu, Gh. V. Cotruţ et M. Dima, *Rev. Roumaine Chim.* **10**, 545 (1965)

[5] M. Dima, I. Scondac, Gh. V. Cotruţ, A. Carpov et Ig. Poinescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 559 (1965).

Ce comportement, qui à première vue paraît normal, peut être expliqué assez bien en se basant sur la structure des échangeurs de cations si l'on considère le type des unités fonctionnelles ainsi que la dispersion chimique et caténaire du squelette polyènique. Comme on a déjà indiqué antérieurement, [5] la structure de ces échangeurs de cations est très ramifiée et la plupart des groupements carboxyliques se trouvent vers les terminaisons de ces ramifications. Comme les échangeurs de cations contiennent un grand nombre de groupements cétoniques sur les catènes du squelette macromoléculaire, et parce que ces groupements sont susceptibles à des scindements en présence des ions de H^+ et OH^-, de l'oxygène et sous l'action thermique, il est normal que par ces scindements aient lieu des éliminations des fragments plus petits qui contiennent à leurs terminaisons des groupements carboxyliques. Ces scindements ont lieu à une vitesse assez grande, de sorte que pendant 30 minutes il se produit une diminution considérable de la capacité d'échange carboxylique. Ultérieurement, par la prolongation de la durée du traitement, la diminution de la capacité d'échange est très petite, probablement à cause de la diminution du nombre des groupements cétoniques, respectivement des unités *T*.

Schématiquement, les scindements cétoniques, respectivement la diminution, notamment celle de la capacité d'échange carboxylique, peuvent être rendues par la figure 1.

A l'appui de ce scindement cétonique plaide le fait que les solutions qui résultent après le traitement ont un grand degré d'oxydabilité qui, exprimé en mg O_2/g, est de l'ordre 6.10^2 pour l'acide sulfurique, 8.10^3 pour l'hydroxyde de sodium et 6.10^4 pour l'eau oxygénée, ce qui dénote que ces solutions contiennent une remarquable quantité de fragments

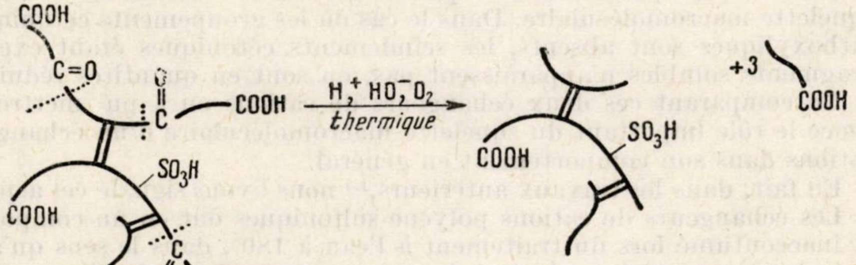


Fig. 1. — Représentation schématique du scindement cétonique des échangeurs polyène-sulfoniques.

scindés qui ont un caractère acide. L'acidité a été déterminée seulement dans les solutions provenant des traitements avec de l'eau oxygénée et de l'eau.

Si la diminution de la capacité d'échange carboxylique était due seulement à la réaction de décarboxylation, elle devrait être beaucoup plus dépendante de la durée du traitement et il faudrait que les solutions résultantes ne contiennent pas de produits de scindement et donc qu'elles présentent un degré plus bas d'oxydabilité et aussi un caractère moins acide, ce qui évidemment est en contradiction avec les résultats expérimentaux relatés ci-dessus. De plus, la température de 100° à laquelle on a procédé au traitement à l'acide sulfurique ainsi qu'avec du NaOH, ou la température de 20° pour le traitement à l'eau oxygénée est assez basse pour qu'un processus de carboxylation si avancé ait lieu.

De l'étude du comportement des échangeurs de cations polyène-sulfoniques en présence de ces agents chimiques, c.-à-d. de l'étude des réactions du scindement cétonique, on peut déduire que les groupements cétoniques sont situés plus près des groupements carboxyliques c.-à-d. vers le bout des fragments caténaires, parce que, comme suite au scindement, une diminution considérablement plus grande des groupements carboxyliques que celle des groupements sulfoniques a lieu. Si la répartition des groupements cétoniques était uniforme sur la chaîne entière du squelette macromoléculaire, il faudrait, comme suite aux scindements cétoniques, qu'il se produise une diminution proportionnelle tant dans les groupements carboxyliques que dans ceux sulfoniques, ce qui expérimentalement n'a pas été constaté [4] (le contenu en soufre des échangeurs d'ions polyène-sulfoniques reste après ces traitements seulement un peu inférieur au contenu initial).

Les résultats des essais antérieurs [4] nous permettent d'obtenir une image plus claire de la distribution des unités structurales cétoniques T sur le squelette polyénique des échangeurs polyène-sulfoniques.

Le fait que l'Amberlite IR 120 s'est comporté différemment que les échangeurs de cations polyène-sulfoniques en présence des agents chimiques, [4] s'explique notamment par la grande différence de structure du squelette macromoléculaire. Dans le cas où les groupements cétoniques et carboxyliques sont absents, les scindements cétoniques étant exclus, les fragments solubles n'apparaissent pas, ou sont en quantités réduites.

En comparant ces deux échangeurs de cations on a pu mettre en évidence le rôle important du squelette macromoléculaire d'un échangeur de cations dans son comportement en général.

En fait, dans les travaux antérieurs,[1,5] nous avons signalé cet aspect.

Les échangeurs de cations polyène-sulfoniques ont eu un comportement inaccoutumé lors du traitement à l'eau à 180°, dans le sens qu'aux durées plus longues, on a observé des dégagements de soufre élémentaire et d'une certaine quantité de H_2S, [4] chose qui n'a pas été observée dans le cas des échangeurs de cations à base de styrène-divinyle-benzène-sulfonique (Amberlite IR 120), et non plus dans le cas des autres échangeurs de cations sulfoniques connus en littérature.

Ce comportement spécifique des échangeurs de cations polyène-sulfoniques peut être expliqué par le fait que le SO_2 provenu de la réaction de désulfuration peut être réduit au soufre et au H_2S par l'oxyde de carbone qui provient de la décomposition des unités cétoniques [6] T (1) ou même par les groupements aldéhydiques des unités U (2) par des réactions d'oxydo-réduction :

---

[6] D. Winkler, *J. Polymer Sci.*, **35**, 3, (1959).

$$(1)\quad SO_2 + {}_2CO \longrightarrow S + {}_2CO_2$$

$$(2)\quad SO_2 + {}_2R - CHO \longrightarrow S + {}_2R - COOH$$

Il y a par suite un comportement qui est dû à la structure de ces échangeurs de cations c.-à-d. à la présence des groupements cétoniques et aldéhydiques sur le squelette polyénique des échangeurs polyène-sulfoniques.

Un fait qui confirme cette supposition a été apporté par l'expérimentation effectuée en chauffant à 180°, un mélange d'eau, de SO_2 et d'acide formique, où il y a dégagement de H_2S et du dépôt de soufre élémentaire.[7]

De ce qui a été montré ci-dessus, on peut affirmer que tous ces comportements qui paraissaient à première vue inaccoutumés, sont des conséquences normales dues à la structure des échangeurs de cations polyène-sulfoniques, c.-à-d. notamment à la présence des groupements cétoniques sur le squelette macromoléculaire de ces échangeurs de cations.

En continuant ce travail, nous nous occupons de quelques aspects quantitatifs des relations entre les structures et certaines caractéristiques des échangeurs de cations polyène-sulfoniques.

2. *Relation entre la structure et la capacité d'échange*

Nous avons établi antérieurement[8] une relation théorique entre la capacité d'échange des polyélectrolytes et leur structure, respectivement le nombre et le type des unités structurales $X, Y, Z, \ldots$, leur poids moléculaire $M_X, M_Y, M_Z, \ldots$ et le nombre d'équivalents qui est de la forme suivante :

$$(1)\qquad K = \Sigma K_X = 10^3 . \Sigma \varepsilon_X \cdot \chi | \psi,$$

dans laquelle :

$\chi = X, Y, Z, \ldots$ le nombre des unités structurales ionogènes (g moles)

$$\psi = X\,M_X + Y\,M_Y + Z\,M_Z + \ldots$$

Pour le cas de ces échangeurs de cations, dans lesquels le groupement sulfonique est contenu dans l'unité ionogène X, et pour $\varepsilon_X = 1$, l'équation (1) se particularise sous la forme :

$$(2)\qquad K = K_X = K_{SO_3H} = 10^3 . X | \psi'$$

dans laquelle :

$$\psi' = X\,M_X + Y\,M_Y + Z\,M_Z + (T + U)\,M_T + (V + W)\,M_V$$

---

[7] S. Fischer et R. Kunin, *Analyt. Chem.*, **27**, 1191, (1955).

[8] M. Dima et I. Scondac, *Studii și Cercetări Ști., Chim. Fil. Iași*, **15**, 191, (1962).

De même, pour le groupement carboxylique contenu dans l'unité ionogène Y, pour $\varepsilon_Y = 1$, l'équation (1) devient :

$$K = K_Y = K_{\mathrm{COOH}} = 10^3 . \mathrm{Y}/\psi' . \tag{3}$$

En connaissant, par suite, la structure de ces échangeurs de cations c.-à-d. le type et le nombre des unités structurales, on a calculé, à l'aide de l'équation (2), la capacité d'échange sulfonique et avec l'équation (3) la capacité d'échange carboxylique, en obtenant des valeurs concordant avec les données expérimentales (tableau 1).

Tableau 1

Les unités structurales et les capacités d'échange sulfonique et carboxylique de quelques échangeurs de cations sulfoniques

Nombre des unités structurales % moles					Capacité d'échange, méq./g			
					sulfonique		carboxylique	
					réelle	calculée	réelle *	calculée
X	Y	Z	$T + U$	$V + W$	$\mathrm{K}_{\mathrm{SO_3H}}^{\text{réelle}}$ (expér.)	par l'équation (2)	$\mathrm{K}_{\mathrm{COOH}}^{\text{réelle}}$ (expér.)	par l'équation (2)
7,55	5,70	27,00	7,14	52,60	1,65	1,65	1,25	1,25
12,26	15,23	9,62	28,90	33,98	2,41	2,42	3,15	3,01
14,71	18,19	8,49	27,76	30,77	2,75	2,75	3,40	3,40
16,10	22,81	7,44	23,73	29,90	2,89	2,89	4,10	4,09
18,07	26,42	7,11	23,65	24,74	3,07	3,07	4,50	4,49

* Déterminée avec du NaCl + NaOH [7]

Entre la capacité d'échange sulfonique réelle $K_{\mathrm{SO_3H}}^{\text{réelle}}$, respectivement carboxylique réelle $K_{\mathrm{COOH}}^{\text{réelle}}$, et le nombre d'unités structurales X, respectivement Y, il existe une dépendance linéaire, donnée par les relations :

$$K_{\mathrm{SO_3H}}^{\text{réelle}} = 0{,}15 \; . \; X + 0{,}55, \tag{4}$$

$$K_{\mathrm{COOH}}^{\text{réelle}} = 0{,}15 \; . \; Y + 0{,}80, \tag{5}$$

ou, en général :

$$K_{\mathrm{SO_3H}}^{\text{réelle}} = f\,(X), \tag{6}$$

$$K_{\mathrm{COOH}}^{\text{réelle}} = f\,(Y). \tag{7}$$

3. *Relation entre les capacités d'échange sulfoniques et le contenu en soufre*

La relation théorique entre la capacité d'échange et le contenu en soufre des polyélectrolytes a été donnée par Moralli [9] ayant la forme suivante * :

$$K_{\mathrm{SO_3H}}^{\text{théor.}} = 0{,}3125 \; . \; \% \; \mathrm{S} \tag{8}$$

---

[9] J. G. Moralli, *J. de Rech. C.N.R.S.*, **26**, 265 (1954).

* L'équation de Moralli est un cas particulier de l'équation générale déduite par nous dans un travail antérieur. [8]

Dans le cas des échangeurs de cations polyène-sulfoniques obtenus dans les conditions indiquées par nous dans un travail antérieur, [1] les données expérimentales ont indiqué que la capacité d'échange sulfonique K_{SO_3H}, déterminée d'après le mode connu [10] — par l'échange de cations ($CaCl_2$) —, est plus grande que la capacité d'échange correspondant au contenu en soufre et ceci d'autant plus que le contenu en soufre est plus grand. La dépendance entre la capacité d'échange sulfonique K_{SO_3H} et le contenu en soufre des échangeurs de cations polyène-sulfoniques nous a conduit à une droite (la droite 2, fig. 2) dont l'équation a la forme :

$$K_{SO_3H} = 0{,}5 \,.\, \%\,S - 0{,}5 \tag{9}$$

Vu que, dans notre condition de synthèse, les échangeurs de cations polyène-sulfoniques ne contiennent pas de soufre « inactif », $\%\,S_i = 0$, la capacité d'échange sulfonique réelle $K_{SO_3H}^{\text{réelle}}$ (correspondant seulement aux groupements sulfoniques), a été calculée, quant au contenu en soufre, d'après l'équation de Moralli [8] :

$$K_{SO_3H}^{\text{réelle}} = K_{SO_3H}^{\text{théor.}} = 0{,}3125 \,.\, \%\,S. \tag{10}$$

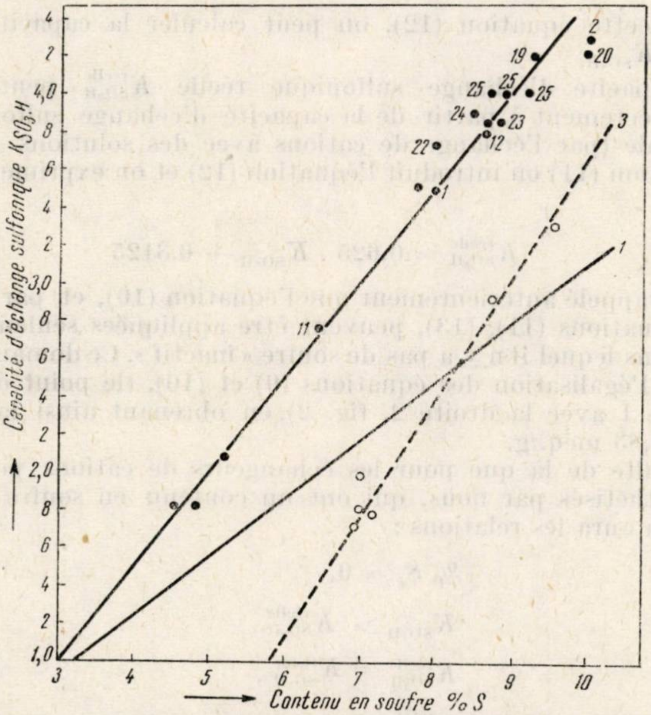


Fig. 2. — Dépendance de la capacité d'échange sulfonique K_{SO_3H} du contenu en soufre des échangeurs de cations polyène-sulfoniques : *1*, la dépendance théorique ; *2*, la dépendance pratique (expérimentale) des échangeurs de cations polyène-sulfoniques ; *3*, la dépendance pratique des échangeurs de cations polyène-sulfoniques.

---

[10] M. Dima et M. Mavrodin, *Studii şi Cercetări Şti., Chim. Fil. Iaşi*, **10**, 55, (1959).

L'équation (10) est applicable seulement au cas où il n'y a pas de soufre « inactif », $\% \, S_i = 0$.

Ainsi, qu'il a été indiqué antérieurement, le fait qu'on obtient $K_{SO_3H} > K^{\text{réelle}}_{SO_3H}$, est dû à la participation à l'échange de cations ($CaCl_2$) aussi de certains groupements carboxyliques « activés », c.-à-d. :

$$K_{SO_3H} = K^{\text{réelle}}_{SO_3H} + K^{\text{actif}}_{COOH} \tag{11}$$

Cette différence entre K_{SO_3H} et $K^{\text{réelle}}_{SO_3H}$ qui correspond à K^{actif}_{COOH}, peut être calculée par l'introduction dans l'équation (11) des équations (9) et (10) et en exprimant la fonction de K_{SO_3H}, on obtient :

$$K^{\text{actif}}_{COOH} = 0{,}375 \, . \, K_{SO_3H} - 0{,}3125. \tag{12}$$

Avec cette équation (12), on peut calculer la capacité d'échange sulfonique K_{SO_3H}.

La capacité d'échange sulfonique réelle $K^{\text{réelle}}_{SO_3H}$ peut être aussi calculée directement à partir de la capacité d'échange sulfonique K_{SO_3H} expérimentale (par l'échange de cations avec des solutions de $CaCl_2$) si dans l'équation (11) on introduit l'équation (12) et on exprime en fonction de K_{SO_3H} :

$$K^{\text{réelle}}_{SO_3H} = 0{,}625 \, . \, K_{SO_3H} + 0{,}3125 \tag{13}$$

On a rappelé antérieurement que l'équation (10), et par conséquent aussi les équations (11), (13), peuvent être appliquées seulement dans le domaine dans lequel il n'y a pas de soufre « inactif ». Ce domaine peut être calculé par l'égalisation des équations (9) et (10), (le point d'interaction de la droite 1 avec la droite 2, fig. 2), en obtenant ainsi la valeur de 2,66% ou 0,83 méq./g.

Il résulte de là que pour les échangeurs de cations polyène-sulfoniques, synthétisés par nous, qui ont un contenu en soufre supérieur à 2,66% S, on aura les relations :

$$\% \, S_i = 0, \tag{14}$$

$$K_{SO_3H} > K^{\text{réelle}}_{SO_3H}, \tag{15}$$

$$K^{\text{réelle}}_{SO_3H} = K^{\text{théor.}}_{SO_3H}, \tag{16}$$

$$K^{\text{actif}}_{COOH} \neq 0. \tag{17}$$

Pour un contenu en soufre inférieur à 2,66% S, les réactions seront :

$$\% \, S_i \neq 0, \tag{18}$$

$$K_{SO_3H} = K^{\text{réelle}}_{SO_3H}, \tag{19}$$

$$K^{\text{réelle}}_{SO_3H} < K^{\text{théor.}}_{SO_3H}, \tag{20}$$

$$K^{\text{actif}}_{COOH} = 0. \tag{21}$$

Soulignons le fait que, dans le cas des échangeurs de cations polyène-sulfoniques obtenus par Vasiliev et Vanseidt[11] — dont le contenu en soufre est supérieur à 8,30 % — , en interprétant les résultats expérimentaux de ces auteurs, nous avons établi des relations similaires. Ainsi, les équations (22) et (23) sont analogues aux équations (9) et (12) :

$$K_{SO_3H} = 0{,}64 \cdot \%\,S - 2{,}72, \tag{22}$$

$$K_{COOH}^{actif} = 0{,}511 \cdot K_{SO_3H} - 1{,}33. \tag{23}$$

Pour les échangeurs de cations polyène-sulfoniques obtenus,[11] les équations (14)—(17) et respectivement (22), (23), sont valables pour un contenu en soufre supérieur à 8,30 % S (2,59 méq./g) ; les équations (18)—(21) sont valables pour les échangeurs de cations dont le contenu en soufre est inférieur à 8,30 % S.

Il résulte de là que le point d'intersection de la droite théorique (1) avec la droite expérimentale (2) se référant aux échangeurs de cations polyène-sulfoniques synthétisés par nous, est situé approximativement à 2,66 % S (l'intersection de la droite 1 avec la droite 3, fig. 2) ; pour les échangeurs de cations obtenus par Vasiliev et Vanseidt, ce point correspond à 8,30 % S (l'intersection de la droite 1 avec la droite 3, fig. 2). Ces différences sont dues aux conditions différentes de synthèse des échangeurs polyène-sulfoniques à base de CPV.

4. *Relation entre les capacités d'échange carboxyliques*

Antérieurement,[1] on a indiqué que les groupements carboxyliques, contenus par les échangeurs de cations à CPV, se comportent différemment à l'échange d'ions : les uns sont « activés » —fortement acides—$K_{COOH}^{activés}$ et se comportent de même que les groupements sulfoniques ; d'autres se comportent normalement. Par conséquent, la capacité d'échange carboxylique réelle, $K_{COOH}^{réelle}$, est donnée par la relation :

$$K_{COOH}^{réelle} = K_{COOH}^{actif} + K_{COOH}. \tag{24}$$

Les résultats expérimentaux ont indiqué qu'il existe une dépendance linéaire entre K_{COOH}^{active} et $K_{COOH}^{réelle}$, donnée par l'équation :

$$K_{COOH}^{active} = 0{,}4 \cdot K_{COOH}^{réelle} \tag{25}$$

et que le rapport entre les groupements carboxyliques « activés » et les groupements carboxyliques totaux est constant :

$$K_{COOH}^{active} / K_{COOH}^{réelle} \simeq 2{,}5 \simeq \text{constant}, \tag{26}$$

ce qui signifie qu'à chaque groupement carboxylique, reviennent deux groupements carboxyliques « activés ».

---

[11] A. A. Vasiliev et A. A. Vanseidt, *Zhur. prikl. Khim.*, **32**, 150, (1959).

5. *Relation entre la structure et la composition chimique élémentaire*

Dans un travail antérieur,[12], nous avons déduit une équation générale (27), qui permet le calcul procentuel d'un élément A, en fonction du type et du nombre des unités structurales d'un polymère quelconque :

$$(27) \qquad \% \, A = 100\,(XA\alpha_X + YA\alpha_Y + ZA\alpha_Z + \ldots)/K,$$

dans laquelle :

$$K = XM_X + YM_Y + ZM_Z + \ldots$$

Dans le cas des échangeurs polyène-sulfoniques, tenant compte de la structure de ceux-ci, l'équation (27) devient :

$$(28) \qquad \% \, \mathrm{C} = 100\,[24\,X + 36\;Y + 24\;Z + 24\;(T + U) + 24\,(V + W)]/K,$$

$$(29) \qquad \% \, \mathrm{S} = 100.32.X/K,$$

$$30) \qquad \% \, \mathrm{Cl} = 100.35{,}5.Z/K,$$

$$(31) \qquad \% \, \mathrm{H} = 100\,[2\;X + 3\;Y + 3\;Z + 2(T + U) + 2\,(V + W)]/K,$$

dans lesquelles :

$$K = 106\;X + 70\;Y + 62{,}5\;Z + 42\,(T + U) + 26\,(V + W).$$

A l'aide des équations (28)—(31), on a calculé la composition élémentaire de quelques échangeurs de cations polyène-sulfoniques en obtenant des valeurs qui concordent suffisamment avec celles expérimentales (tableau 2).

Tableau 2

La composition chimique élémentaire des échangeurs de cations polyène-sulfoniques en fonction du nombre des unités structurales

Nombre des unités structurales					Composition chimique élémentaire									
					expérimentale					calculée				
X	Y	Z	$T+U$	$V+U$	%C	%H	%S	%Cl	%O (diff.)	%C	%H	%S	%Cl	%O (diff.)
7,55	5,70	27,00	7,14	52,6	54,52	4,79	5,29	21,02	14,38	54,12	5,12	5,30	21,03	14,43
12,26	15,23	9,62	28,90	33,98	51,40	3,84	7,73	6,73	30,30	51,06	4,13	7,75	6,75	29,52
14,71	18,19	8,49	27,76	30,77	49,35	3,80	8,80	5,67	32,38	48,92	4,23	8,80	5,63	32,42
16,60	22,81	7,44	25,73	29,90	48,40	3,76	9,26	4,75	33,83	48,03	4,13	9,25	4,74	33,85
18,07	26,42	7,11	23,65	24,74	46,29	3,94	9,85	4,30	35,62	46,26	3,97	9,84	4,99	35,64

Cette concordance nous permet d'affirmer que la structure des échangeurs de cations polyène-sulfoniques proposée antérieurement[5] est suffisamment proche de la structure réelle.

---

[12] I. Scondac et M. Dima, *Studii şi Cercetări Şti., Chim. Fil. Iaşi*, **13**, 217, (1962).

6. *Relation entre la période et la fréquence des unités structurales*

Antérieurement,[13] nous avons déduit les équations générales (32) et (33) qui permettent le calcul des périodes $\varphi\chi$ et des fréquences $F\chi$ en fonction du nombre des unités structurales :

(32) $$\varphi\chi = (100 - \chi)/\chi$$

et respectivement :

(33) $$F\chi = \chi/(100 - \chi)$$

dans laquelle :

$\chi = X, Y, Z, \ldots$ le nombre des unités structurales (% moles).

Les données calculées sont indiquées dans le tableau 3 et la figure 2, d'où l'on constate que les périodes des unités structurales diminuent et les fréquences augmentent à mesure que le nombre des unités structurales augmentent ; autrement dit les périodes $\varphi\chi$ et les fréquences $F\chi$ sont fonctions du nombre des unités structurales et celles-ci dépendent des conditions de la synthèse, c.-à-d. $\varphi\chi = f(\chi)$, $F\chi = f(\chi)$ et $\chi = f$

Tableau 3

La période et la fréquence des unités structurales des échangeurs de cations polyène-sulfoniques

Nombre des unités structurales (% moles)	la période * $\varphi\chi$	La fréquence ** $F\chi$
X	φ_X	F_X
7,55	12,24	0,081
14,71	5,79	0,172
18,07	4,53	0,220
Y	φ_Y	F_Y
5,70	16,54	0,060
18,19	4,49	0,222
26,42	2,78	0,359
Z	φ_Z	F_Z
27,00	0,70	0,370
8,49	10,77	0,092
7,11	13,06	0,076
$T+U$	φ_{T+U}	F_{T+U}
7,14	13,00	0,076
27,76	2,60	0,384
23,65	3,22	0,310
$V+W$	φ_{V+W}	F_{V+W}
52,60	0,90	1,111
30,77	2,25	0,444
24,74	3,04	0,328

* calculée à l'aide de l'équation (32).
** calculée à l'aide de l'équation (33)

---

[13] I. SCONDAC, I. PETRARIU et M. DIMA, *Studii şi Cercetări Şti., Chim. Fil. Iaşi*, **13**, 157, (1962).

7. *L'anneau élémentaire des unités structurales*

Vu que les groupements carboxyliques sont situés aux extrémités des fragments macromoléculaires, nous avons calculé l'anneau élémentaire Ω, c.-à-d. le nombre minime des unités structurales $\chi_{\min}$ revenant à un groupement carboxylique, à l'aide de la relation :

(34) $$\Omega = \sum \chi_{\min} = 100/Y,$$

(35) $$\Omega . Y = 100 = \text{const.},$$

dans laquelle :

$$\chi_{\min} = \chi \, / \, Y$$

et

$\chi = X, Y, Z, \ldots$ le nombre des unités structurales (% moles).

Évidemment que, pour $Y = 0$, l'anneau élémentaire Ω devient $\Omega = \infty$. En ce cas, le sens physique indique que l'anneau élémentaire devient égal au degré de polymérisation $\overline{P}$, c.-à-d. $\Omega = \overline{P}$.

Les données calculées sont présentées dans le tableau 4, d'où l'on constate que le nombre minime des unités structurales $\chi_{\min}$ dépend des conditions de la synthèse et de l'anneau élémentaire Ω du nombre des groupements carboxyliques, conformément aux relations (34), (35).

Tableau 4

Le nombre des unités structurales minimes $\chi_{\min}$ et l'anneau élémentaire des certains échangeurs de cation^{s} polyène-sulfoniques

Nombre des unités structurales minimes $\chi_{\min}$ de l'anneau élémentaire					L'anneau élémentaire	$q = \overline{P} \cdot \frac{Y}{2} / 100$ ou $q = \overline{P}/2$
$X_{\min}$	$Y_{\min}$	$Z_{\min}$	$(T + U)_{\min}$	$(V + W)_{\min}$		
1,32	1,00	4,73	1,25	9,22	17,52	57,00
0,80	1,00	0,63	1,89	2,23	6,55	152,00
0,80	1,00	0,46	1,52	1,69	5,47	181,00
0,70	1,00	0,32	1,04	1,31	4,37	228,00
0,68	1,00	0,89	0,89	3,73	3,73	264,00

Dans l'hypothèse qu'à chaque fragment correspondent deux groupements carboxyliques marginaux, on peut évaluer approximativement le nombre des fragments q créés par le scindement de la catène moléculaire comme suite aux réactions de dégradation caténaire[5] dans le processus de synthèse des échangeurs de cations polyène-sulfoniques :

(36) $$q = \overline{P} . Y/200$$

dans laquelle :

q = le nombre de fragments (scindements) ;

$\overline{P}$ = le degré de polymérisation du CPV ;

Y = le nombre d'unités ionogènes carboxyliques, (% moles).

On peut obtenir les mêmes valeurs à l'aide de l'équation (37) :

$$q = \overline{P}/2\ \Omega.$$

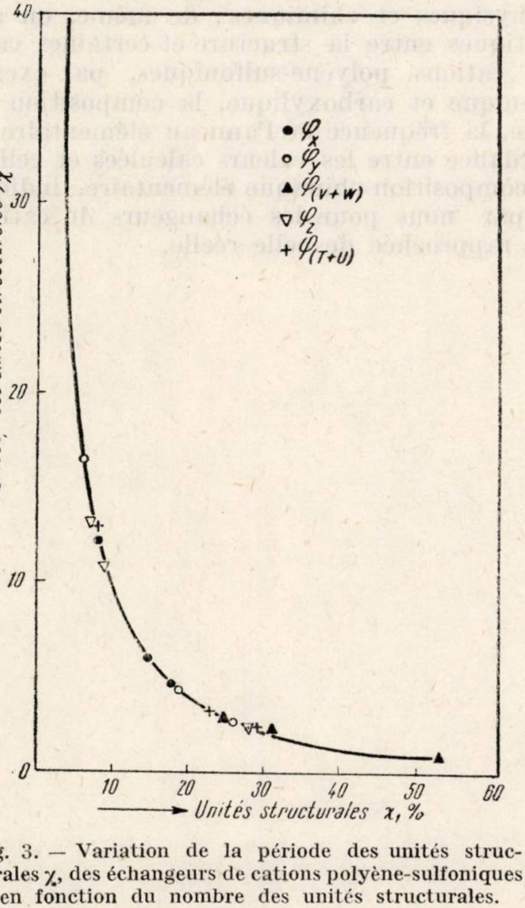


Fig. 3. — Variation de la période des unités structurales χ, des échangeurs de cations polyène-sulfoniques en fonction du nombre des unités structurales.

La valeur minima du q, comprise approximativement entre 57 et 264 fragments, indique réellement qu'une forte dégradation caténaire a eu lieu mais, par suite de réactions des regroupements caténaires (recombination, réticulation),[5] le caractère macromoléculaire des échangeurs polyène-sulfoniques est maintenu.

A cause des réactions de dégradation et de regroupement caténaire,[5] les échangeurs de cations polyène-sulfoniques ont une structure fort ramifiée, complètement différente de la structure initiale du CPV.

III. CONCLUSIONS

On a établi quelques relations entre la structure des échangeurs de cations polyène-sulfoniques et leur comportement en présence de différents agents physiques et chimiques ; de même, on a déduit des relations mathématiques entre la structure et certaines caractéristiques des échangeurs de cations polyène-sulfoniques, par exemple les capacités d'échange sulfonique et carboxylique, la composition chimique élémentaire, la période, la fréquence et l'anneau élémentaire.

La concordance entre les valeurs calculées et celles expérimentales, concernant la composition chimique élémentaire, indique que la structure proposée par nous pour les échangeurs de cations polyène-sulfoniques est très rapprochée de celle réelle.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 673–676 (1965)

SUR L'OBTENTION DU ^{45}Ca DE GRANDE PURETÉ

C. CHIOTAN et M. SZABÓ

Institut de Physique Atomique de l'Académie de la R. P. Roumaine, Bucarest

Reçu le 1er décembre 1964

On présente les résultats des travaux faits pour purifier le calcium-45 des traces d'impuretés de Sr et Ba. Pour cela, on fait passer la solution de $^{45}CaCl_2$ sur une colonne de $CaSO_4$, pour précipiter le strontium et le barium, et puis sur une colonne d'anionite, pour éloigner les ions SO^2_4 provenus de la dissolution du $CaSO_4$ de la première colonne.

Le calcium-45 est l'un des plus importants radioisotopes, étant utilisé pour des recherches en agriculture, biologie, médecine, etc. Il peut être préparé par les réactions nucléaires suivantes :

1. ^{44}Ca (n, γ) ^{45}Ca
2. ^{45}Sc (n, p) ^{45}Ca

La première réaction a été étudiée par plusieurs auteurs. Elle se produit avec des neutrons thermiques, en utilisant, pour l'irradiation, du calcium naturel, métallique ou sous forme de combinaisons (CaO, $CaCO_3$, $Ca(NO_3)_2$), ou du calcium enrichi en ^{44}Ca, parce que le calcium naturel contient seulement 2,06% ^{44}Ca et ne donne pas la possibilité d'obtenir de grandes activités spécifiques. En irradiant le calcium naturel, à côté du ^{45}Ca, on obtient aussi du ^{47}Ca, dans une proportion très petite, l'abondance du ^{46}Ca étant de 0,0033%. Si, après l'irradiation, le calcium irradié est laissé au repos une période suffisamment grande, pour la désintégration du ^{47} Ca (lequel a $T_{1/2} = 4{,}7$ jours) on peut obtenir le ^{45} Ca sans impuretés de ^{47}Ca.

La deuxième réaction est produite seulement par des neutrons rapides, et permet l'obtention de hautes activités spécifiques.[1,2] Pour l'irradiation, on utilise du scandium élémentaire ou des combinaisons de scandium qui sont des produits rares et chers. C'est pourquoi la grande majorité du ^{45}Ca est préparée à partir du ^{44}Ca, par la réaction (n, γ).

[1] R. Münze et L. Baraniak, *Kernenergie*, **8**, 624 (1961)

[2] A. Broido, AECD, 2616.

Ce travail présente les résultats de nos essais pour la préparation du $^{45}CaCl_2$, de pureté médicale, par la réaction ^{44}Ca (n, γ) ^{45}Ca. De la préparation du ^{45}Ca par cette méthode se sont occupés aussi d'autres auteurs. [3] Nous avons utilisé, pour l'irradiation, du $CaCO_3$ pro analysi Riedel de Haën A. G., qui a été irradié dans le réacteur nucléaire pendant 40 heures à un flux de neutrons thermiques de 5.10^{12} $n/cm^2.sec$. Après l'irradiation, les échantillons ont été laissés 30 jours pour la désintégration des isotopes de courte période, après quoi, ils ont été dissous dans l'HCl dilué et puis analysés par spectrométrie gamma. Des traces de strontium ont été trouvées de cette façon (voyez dans la figure 1, le pic de 513 KeV correspondant au ^{85}Sr).

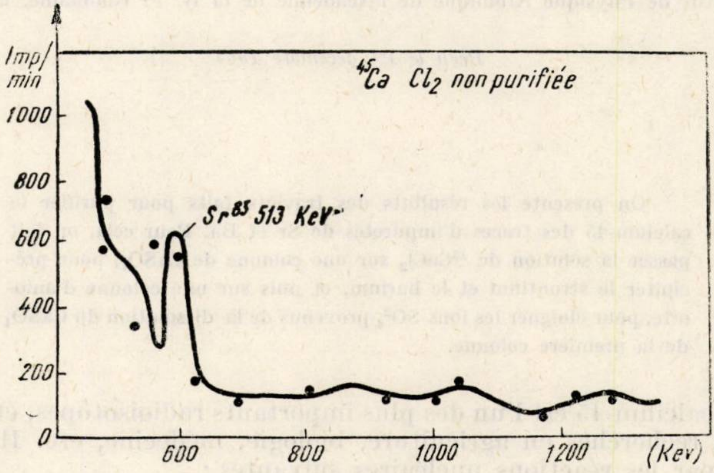


Fig. 1

La séparation des traces de strontium des grandes quantités de calcium est un problème difficile à résoudre par les méthodes chimiques usuelles, parce que les propriétés des deux éléments sont très semblables.

La littérature indique plusieurs méthodes de séparation de petites quantités de Sr ou Ba de grandes quantités de Ca. Ces méthodes sont fondées sur la solubilité différente du $Sr(NO_3)_2$ ou $Ba(NO_3)_2$, de celle du $Ca(NO_3)_2$ dans des mélanges d'alcool-éther[4], sur l'utilisation des résines échangeuses d'ions et des agents complexants, [5-8] ou sur la chromatographie sur colonne de celullose.[9] Les méthodes indiquées nous semblant incommodes, nous avons essayé d'éloigner les traces de Sr de la cible de Ca, en utilisant un autre procédé.

---

[3] B. A. Sokolov et I. K. Kulagina, « Radioaktivnyi izotop Kaltziéa 45 », Moscou, 1960, Atomizdat.

[4] W. F. Hillebrand et I. E. F. Lundell, « Applied Inorganic Analysis », Londres, 1953.

[5] O. Samuelson, L. Lunden et K. Scharmm, *Z. analyt. Chem.*, **140**, 330 (1953).

[6] N. Hartler et O. Samuelson, *Analyt. Chim. Acta*, **8**, 130 (1953).

[7] M. Lerner et W. Reiman, *Analyt. Chem.*, **26**, 610 (1954) .

[8] Masatake et Honda, *Japan Analyst*, **3**, 132 (1954).

[9] J. Fourage, *Analyt. Chim. Acta*, **18**, 225 (1958).

Nous sommes partis de la solubilité dans l'eau du $CaSO_4$ (2,02 mg/ml à 18°) qui est beaucoup plus grande que celle du $SrSO_4$ (0,114 mg/ml à 18°) ainsi que de son caractère plus électropositif que celui du calcium. Par suite, nous avons fait passer la solution aqueuse de $^{45}CaCl_2$ contenant des traces de $^{85}SrCl_2$ sur une colonne de $CaSO_4$; le ^{85}Sr est retenu par coprécipitation, tandis que le ^{45}Ca n'est pas retenu. A cette occasion, il passe dans la solution un nombre d'ions SO_4^{2-} de la colonne, dans une quantité maximale correspondant à la solubilité du $CaSO_4$ dans l'eau. Pour éloigner les ions SO_4^{2-}, on a passé ensuite la solution sur une colonne d'anionite (Amberlite IRA–400, Cl^-) et on a obtenu ainsi tout le calcium de la solution sous forme de chlorure. L'analyse de la solution purifiée, par spectrométrie gamma exécutée au spectromètre « Intertechnique-400 » a indiqué l'absence de toutes impuretés gamma actives, présentes au début dans la solution (fig. 2).

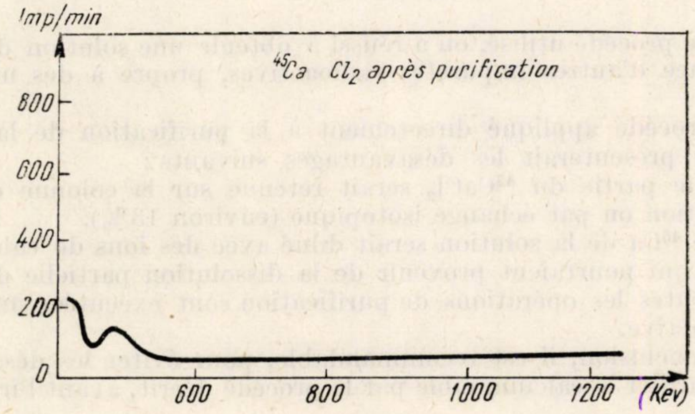


Fig. 2

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Des échantillons de 5 g $CaCO_3$ enfermés dans des fioles en quartz ont été irradiés dans le réacteur nucléaire avec des neutrons thermiques, à un flux intégral de $1{,}44.10^{18}$ n/cm². Ils ont été laissés ensuite pendant 37 jours pour la désintégration des isotopes de courte période, après quoi on les a dissous dans des quantités stochiométriques d'HCl 2 n et on en a déterminé l'activité. Les solutions ayant le pH = 6,4 ont été passées sur une colonne de $CaSO_4$ de 40 mm hauteur et 20 mm diamètre.

Le $CaSO_4$ a été préparé frais par précipitation d'une solution de $CaCl_2$ avec de l'H_2SO_4, dans un petit excès. Le précipité a été filtré, lavé et séché à 150°.

La vitesse de passage de la solution sur la colonne a été de 8–10 gouttes/minute. Après le passage de la solution, on a lavé la colonne avec de l'eau, jusqu'à ce que l'eau ne présentât pratiquement plus aucune activité. De l'activité initiale, il est resté dans la colonne environ 13 %.

La solution de $^{45}CaCl_2$ obtenue a été passée ensuite sur une colonne d'Amberlite IRA-400 (Cl^-, 20—50 mesh), d'une hauteur de 150 mm et de 10 mm diamètre, à une vitesse de 10—14 gouttes par minute. L'éluent, auquel on a ajouté les eaux de lavage, sans teneur en SO_4^{2-} ayant le pH = 6,2 a été concentré jusqu'à la concentration desirée.

La pureté radioactive de la solution a été verifiée aussi par la couche de demisorbtion.

CONCLUSIONS

Par le procédé utilisé, on a réussi à obtenir une solution de $^{45}CaCl_2$, avec absence d'autres impuretés radioactives, propre à des utilisations médicales.

Le procédé appliqué directement à la purification de la solution radioactive présenterait les désavantages suivants :

1. Une partie du $^{45}CaCl_2$ serait retenue sur la colonne de $CaSO_4$ par absorbtion ou par échange isotopique (environ 13%).
2. Le ^{45}Ca de la solution serait dilué avec des ions de calcium non radioactif, qui pourraient provenir de la dissolution partielle du $CaSO_4$.
3. Toutes les opérations de purification sont exécutées sur la solution radioactive.

En conclusion, il est recommandable, pour éviter les désavantages cités, de purifier le calcium cible par le procédé décrit, avant l'irradiation.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

À PARAÎTRE DANS NOTRE PROCHAIN NUMÉRO :

V. VUCANOVIČ, V. VAJGAND und MARIJA TODOROVIČ, Ein Verfahren zur spektrochemischen Lösungsanalyse mit gleichzeitiger elektrolytischer Trennung

V. A. ZUBOV, M. M. SUSCHINSKI i I. K. SUVALOV, Isledovanie vynuzhdenovo kombinatsiunovo raseiania

J. TILCH, U. RAUHUT und F. WALTER, Analyse des Rubins nach der Methode der Atomabsorption

E. PLSKO, Die Abweichungen von der normalen Fehlerverteilung der spektrochemischen Analyse

K. ZIMMER, Verschiedene Verfahren zur Ausstellung der Schwärzungskurve

DAMJANA VUCANOVIČ, Über die radiale Verteilung der Teilchendichten im Bogenplasma

HRISTINA PRVCEVA i P. GANEV, Spektroanaliticheskoe opredelenie svinitsa, medi i zimka v kremikovskoi zheleznoi rude i produktakh eio obrabotki

J. S. MATIC and D. S. PESIC, Spectrographic analysis of molybdenum using a discharge tube with a hollow cathode

E. PENTCHEVA et TZ. STOIANOVA, Sur le dosage spectral de faible concentration de rubidium et de césium dans les roches, des minéraux et des eaux naturelles

J. FIJALKOVSKI, Voies principales dans le domaine de l'analyse par spectrographie d'émission pendant les dernières années en Pologne

A. ANTIC JOVANOVIC and S. RISTIC, Spectrochemical behaviour of lithium in various flames

L. LORBER, Eine Methode zur Anwendung von Photopapier und Film in der Spektralanalyse. Spektralanalyse in der Medizin, Biologie und Technik

D. BÎRCĂ-GĂLĂŢEANU, CĂTĂLINA DEMETRESCU and PARASCHIVA VOLATIE, Infrared spectroscopical study of substituted diphenyl-hydroxyacetylhydrazides

ERICA HAMBURG, Deformationsschwingungen der Amingruppen in Anilinkomplexen

OS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1283

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles.Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN RUMANIA

1966 JAN 1

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, Partea I, **Fitochimie**, vol. I (Traité de biochimie végétale), Ier vol., 1964, 747 p. + 4 planches, 41 lei.

KAZIMIRZ GUMINSKI, **Termodinamica proceselor ireversibile** (Thermodynamique des processus irréversibles), traduit du polonais, 1964, 133 p., 6,50 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), 1964, 578 p., 35 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois dans la R. P. Roumaine), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 1960, 339 p., 16 lei (épuisé).

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂŞCUŢIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl. 13,90 lei.

C. D. NENIŢESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 1960, 96 p., 3,65 lei (épuisé).

G. A. RĂDULESCU, **Proprietăţile ţiţeiurilor româneşti** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 1961, 357 p. + 9 pl., 19,20 lei (épuisé).

J. REICHEL, **Tehnologia coloranţilor antrachinonici** (Technologie des colorants anthraquinoniques), 1961, 440 p. + 3 pl., 21,50 lei (épuisé).

⁂ **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy, 24.—27. September 1961)**, 1963, 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

I. P. Informaţia — c. 2310

43 426

Lei 12.—

F 1103

R

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

REFERÁLVA

TOME 10
N° 8
Août 1965

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

Rev. Roumaine Chim.

10, 677–784 (1965), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef:

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Collège de rédaction :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, M. IONESCU et CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, et Pr G. OSTROGOVICH.

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an.

Le prix d'un abonnement est de 144 lei.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 10, N° 8 Août 1965

Page

VLADIMIR VUKANOVIĆ, VILIM VAJGAND und MARIJA TODOROVIĆ, Ein Verfahren zur spektrochemischen Lösungsanalyse mit gleichzeitiger elektrolytischer Trennung . . . . 679—683

В. А. ЗУБОВ, М. М. СУЩИНСКИЙ и И. К. ШУВАЛОВ, Исследование вынужденного комбинационного рассеяния 685–689

J. TILCH, U. RAUHUT und F. WALTER, Analyse des Rubins nach der Methode der Atomabsorption . . . . 691—694

E. PLŠKO, Die Abweichungen von der normalen Fehlerverteilung der spektrochemischen Analyse 695–706

KAROLY ZIMMER, Verschiedene Verfahren zur Aufstellung der Schwärzungskurve . . . . 707—718

DAMJANA VUKANOVIĆ, Über die radiale Verteilung der Teilchendichten im Bogenplasma . . . . 719—725

ХРИСТИНА ПРЫВЧЕВА и ПАВЕЛ ГАНЕВ, Спектроаналитическое определение свинца, меди и цинка 727–732

J. S. MATIĆ and D. S. PEŠIĆ, Spectrographic analysis of molybdenum using a discharge tube with a hollow cathode . . . . 733–739 ✓

E. PENTCHÉVA et TZ. STOÏANOVA, Sur le dosage spectral de faibles concentrations de rubidium et de césium dans des roches, des minéraux et des eaux naturelles . . . . 741—744

J. FIJAŁKOWSKI, Voies principales dans le domaine de l'analyse par spectrographie d'émission ces dernières années en Pologne . . . . 745—753

A. ANTIĆ-JOVANOVIĆ and S. RISTIĆ. Spectrochemical behaviour of lithium in various flames 755–763

LEO LORBER, Eine Methode zur Anwendung von Photopapier und Film in der Spektralanalyse. Spektralanalyse in der Medizin, Biologie und Technik 765—770

D. BÎRCĂ-GĂLĂŢEANU, CĂTĂLINA DEMETRESCU and PARASCHIVA VOLATIE, Infrared spectroscopical study of substituted diphenyl-hydroxyacetylhydrazides . . . . 771–778 ✓

ERICA HAMBURG, Deformationsschwingungen der Amingruppen in Anilin-Komplexen . . . . 779—783

Rev. Roumaine Chim. 10, 677–784 (1965), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 679–683 (1965)

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

EIN VERFAHREN ZUR SPEKTROCHEMISCHEN LÖSUNGSANALYSE MIT GLEICHZEITIGER ELEKTROLYTISCHER TRENNUNG*

VLADIMIR VUKANOVIĆ, VILIM VAJGAND und MARIJA TODOROVIĆ

aus der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät Beograd, Jugoslawien

Eingegangen am 23. Januar 1965

Es wird über die Ergebnisse der Vorversuche eines Verfahrens für Lösungs analyse berichtet. Die Methode beruht auf gleichzeitiger elektrolytischer Trennung auf einer Kupferelektrode und Anregung im Abreißbogen. Bei der Anwendung dieses Verfahrens ist eine beträchtlich größere Empfindlichkeit zu erreichen als mit der üblichen Bestimmung mit rotierender Kohlescheibe.

Für die spektrochemische Lösungsanalyse wurde eine Reihe von Verfahren entwickelt. Nach Matherny [1] können diese Verfahren in zwei Gruppen geordnet werden : bei der ersten Gruppe von Verfahren wird die gesamte Probemenge gleichzeitig zur Anregung mitgebracht, und bei der zweiten wird die Lösung mehr oder weniger gleichmäßig in die Entladung zugeführt. Zur ersten Gruppe gehören die klassische Methode von Scheibe-Rivas die „cupper-spark"-Methode und eine Reihe von Modifikationen dieser Verfahren. Zur zweiten Gruppe gehören die Verfahren mit rotierender Elektrode, verschiedene Verfahren zur Zerstäubung der Lösung in den Zwischenelektrodenraum, Verfahren mit der Sickerelektrode, mit der Kapillarelektrode u. a. Außerdem können wir noch die Verfahren erwähnen wo die Entladung zwischen einer festen Elektrode und der freien Lösungsoberfläche stattfindet, wie auch die Versuche, die Analyse mit Hilfe direkter Entladung durch die Lösung durchzuführen.

Uns interessiert hier in erster Linie das Rädchenverfahren. Dazu wird entweder eine rotierende Kohlescheibe oder eine Kupferscheibe (Sventicki, [2] Kandler, Mitrosin, Smulenson [3]) verwendet, die immer neue Menge der Lösung in die Entladung zuführt. Nach der von Bardocz und

---

[*] Mitgeteilt auf der III. Konferenz für Spektroskopie. Bukarest, Dezember 1964.

[1] M. Matherny, *Chem. Analyt.*, **7**, 75(1962).

[2] N. S. Sventicki, *Zhur. tekhn. Fiz.* **14**, 605 (1944).

[3] N. V. Kandler, A.V. Mitrosina und I. J. Smulenson, *Zavodskaya Lab.*, **22**, 426 (1956).

Varsany [4] vorgeschlagenen Modifikation wird die Substanz abwechselnd durch vier, an einer Scheibe kreuzartig befestigten Stabelektroden, in die Entladung zugeführt.

Rusanov und Sosnovskaja [5] haben eingehend die Bedingungen untersucht unter welchen bei der rotierenden Kupfer- und Graphitelektrode die Lösung in die Entladung zugeführt wird. Aus diesen Untersuchungen folgt, daß die Linienintensität umso größer ist je kleiner die Schichtdicke der Lösung an der rotierenden Elektrode ist, was mit der Zähigkeit der Lösung, der Säurekonzentration, der Temperatur und der Rotationsgeschwindigkeit zusammenhängt.

Bei der Betrachtung dieses Problems haben wir die Frage gestellt ob es möglich wäre bei der rotierenden Elektrode die Menge der zu untersuchenden Substanz, die in die Entladung zugeführt wird zu steigern, ohne dabei wesentlich die Schichtdicke zu ändern. Anders gesagt es sollte ein Verfahren entwickelt werden für gleichzeitige Anreicherung der zu untersuchenden Substanz und ihre spektrochemische Anregung.

Eine Art der Anreicherung geschieht an einer Kupferelektrode durch spontane Elektrolyse. Dieser Vorgang spielt sich aber nur bei Elementen mit hohem elektrochemischen Potential ab. Wir haben deshalb versucht durch ein äußeres elektrisches Feld eine elektrolytische Trennung an der Elektrode zu erreichen mit gleichzeitiger Anregung. Eine vorangehende elektrolytische Anreicherung wurde von mehreren Verfassern angewandt (Gerlach und Schweitzer,[6] Lopez de Ascona, P. Pedro, S. J. Pedro[7] u.a.). Besonders interessant scheint dabei das Verfahren von Seith und Hermann,[8] bzw. Seith und Gremm [9] zu sein. Ein Zn- oder Cd- Stab wurde einige Stunden lang in die Lösung eingetaucht wobei sich eine spontane Elektrolyse abspielte. Solcher Stab wurde dann als schraubenförmige Elektrode angewandt. Besonders aber möchten wir hier die Arbeiten von Schleicher [10] erwähnen wo die elektrolytische Trennung und spektrochemische Anregung sukzessiv aufeinander folgen.

In der vorliegenden vorläufigen Mitteilung wird über die Ergebnisse der Vorversuche zur Entwicklung einer Methode berichtet, die auf gleichzeitiger elektrolytischer Trennung und spektrochemischer Anregung mit Hilfe einer Kupferscheibe beruht. Es sollte dabei nicht nur eine große Empfindlichkeit auf Kosten eines komplizierten und zeitraubenden Verfahrens erreicht werden, sondern eine erhöhte Empfindlichkeit ohne besondere zusätzliche experimentelle Schwierigkeiten im Vergleich mit üblicher Rädchenmethode.

---

[4] A. Bardocz und F. Varsanyi, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **7**, 1 (1955).

[5] A. A. Rusanov und L. I. Sosnovskaja *Zhur. analit. Khim.*, **14**, 643 (1959).

[6] W. Gerlach und E. Schweitzer, *Z. anorg. Chem.*, **195**, 255 (1930).

[7] J. M. Lopez de Azcona, P. Pardo und S. J. Pardo, *Spectrochim. Acta.* **2**, 185 (1942).

[8] W. Seith und J. Hermann, *Spectrochim., Acta*, **1**, 548 (1941).

[9] W. Seith und W. Gremm, *Mikrochim. Acta*, **41**, 339 (1956).

[10] A. Schleicher, *Z. analyt. Chem.*, **101**, 241 (1935); **109**, 161 (1937); A. Schleicher und L. Laurs, *Z. analyt. Chem.*, **108**, 241 (1937).

VERSUCHSANORDNUNG

Abbildung 1 zeigt das Schema der Versuchsanordnung. Die Anordnung ist aus zwei Stromkreisen zusammengesetzt : der eine dient zur Elektrolyse, der andere zur Anregung. Der gemeinsame Punkt beider Kreise war die rotierende Kupferelektrode. Die rotierende Kupferelektrode hatte einen Durchmesser von 20 mm und war 1 mm dick. Die Rotationsgeschwindigkeit betrug 5 Umdrehungen pro Minute. Beide Seiten der Scheiben wurden mit einer Lackschicht isloliert, so daß die Elektrolyse nur am Rand der Scheibe stattfand.

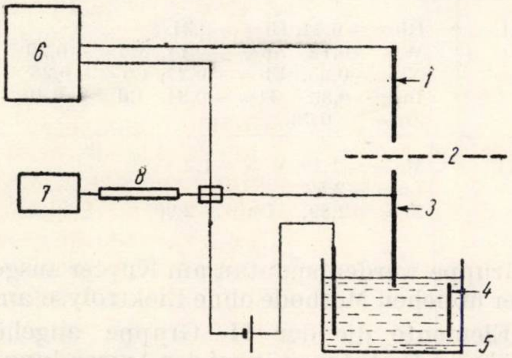


Abb. 1. — *1*, Cu-Gegenelektrode ; *2*, Optische Achse ; *3*, Rotierende Cu-Scheibe ; *4*, Ag-Anode ; *5*. Lösung ; *6*, Abreißbogengerät ; *7*, Motor ; *8*, Isolator.

Kreis für Elektrolyse. Der Strom bei der Elektrolyse betrug 12 mA. Die Stromdichte war etwa 0,09 D/cm^2. Spannungen bis 6 V wurden angewandt. Es wurde also mit relativ kleiner Stromdichte und hoher Spannung gearbeitet. Bei den Vorversuchen wurde zuerst mit einem magnetischen Rührer gearbeitet, was jedoch später ausgelassen werden konnte. Als Elektrolyt wurde eine 0,3 N KCl-Lösung benutzt. Die verwendete Lösungsmenge war 3 ml. Die Elektrode wurde etwa 2 mm in die Lösung eingetaucht. Entladungskreis. Als Generator wurde ein Abreißbogengerät von Bardocz Typ Big 100 benutzt. Die Stromstärke betrug 3,6 A mit 10 Unterbrechungen pro Sekunde. Als Gegenelektrode wurden gespitzte Kupferstücke verwendet. Die Belichtungszeit betrug 15 min.

ERGEBNISSE

Das Verfahren wurde an 20 Elementen untersucht. Die Elemente wurden entweder einzeln oder in einer Mischung von 4—10 Elementen in verschiedenen Konzentrationen untersucht. In einer Serie wurde den Proben eine größere Menge Al als 5 mg hinzugefügt um zu prüfen ob das Verfahren auch dann anwendbar sei. Die untersuchten Elemente können in drei Gruppen geordnet werden. Zur ersten Gruppe gehören Elemente mit einem elektrochemischen Potential oberhalb 0,5 V, zur zweiten Gruppe Elemente mit dem Potential zwischen + 0,5 und —1 V und zur dritten Gruppe Elemente mit noch niedrigerem Potential (Tabelle 1).

Tabelle 1

Gruppe	Element und elektrochemisches Potential
I	Au = +1,0, Hg = +0,85, Ag = +0,80
II	Rh = +0,44, Bi = +0,31 W = −0,12, Sn = −0,14, Mo = −0,20 Ni = −0,25, Pb = −0,27, Co = −0,28 In = −0,33 Tl = −0,34, Cd = −0,40 Zn = − 0,76
III	Mn = −1,19, V = −1,2 La = −2,52 Sr = −2,89, Ba = −2,90

Elemente der I. Gruppe werden spontan am Kupfer ausgeschieden. Hier ist die Anwendung der üblichen Methode ohne Elektrolyse am vorteilhaftesten.

Sämtliche Elemente die der II. Gruppe angehören zeigen eine beträchtliche Erhöhung der Intensität bei der Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens im Konzentrationsbereich von 10^{-6}g bis 5.10^{-4} g Element pro Milliliter, im Vergleich zu der üblichen Bestimmung mittels der rotierenden Kupfer- oder Graphitelektrode (Durchmesser 12 mm, Dicke 3 mm).

Von den Elementen der dritten Gruppe zeigt auch Sr eine Intensitätserhöhung, La dagegen nicht. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß bei einer weiteren Entwicklung der Methode solche Versuchsbedingungen gefunden werden, daß auch für die III. Gruppe, oder wenigstens für gewisse Elemente der III. Gruppe, ähnliche Ergebnisse wie bei der II. Gruppe erreicht werden.

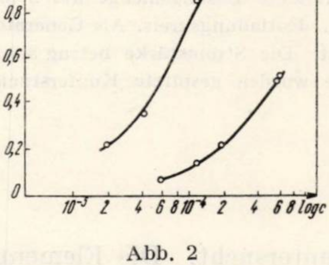


Abb. 2

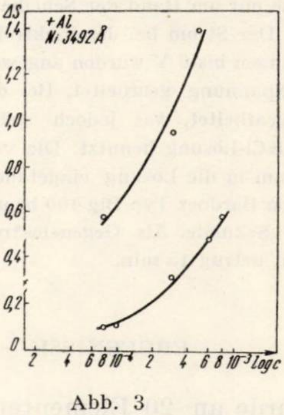


Abb. 3

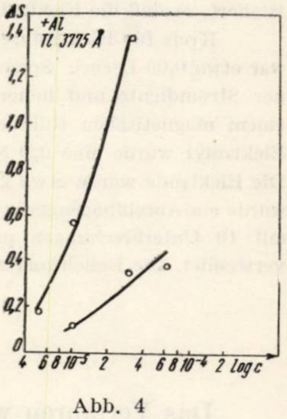


Abb. 4

Die Abb. 2, 3 und 4 zeigen die Schwärzung in Abhängigkeit von der Konzentration für Indium, Nickel und Tallium bei der beschriebenen und der üblichen Methode mit rotierender Graphitscheibe. Wie man aus den Abbildungen sehen kann trägt die beschriebene Methode erheblich zur erhöhten Empfindlichkeit bei. Vorläufig haben wir noch nicht die Empfindlichkeitsgrenze der Methode bestimmt; eine grobe Abschätzung zeigt aber daß bei den Elementen der II. Gruppe eine Erhöhung der Empfindlichkeit von mindestens einer Potenz im Vergleich zu der üblichen Methode zu erwarten sei. Zur exakten Bestimmung des Fehlers stehen noch nicht genügend Angaben zur Verfügung. Das gleiche gilt auch für eventuelle Störungen die bei der Anwendung dieser Methode erscheinen können.

Aber wegen der zweifellos größeren Empfindlichkeit, wie auch weil dieses Verfahren keine besondere Schwierigkeiten in experimmenteller Arbeit mitbringt, können wir schließen, daß die Ergebnisse dieser Vorversuche eine weitere Arbeit an der Entwicklung dieser kombinierten Methoden berechtigen, mit guten Aussichten für ihre Anwendung in der spektrochemischen analytischen Praxis.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 685–689 (1965)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫНУЖДЕННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

В. А. ЗУБОВ, М. М. СУЩИНСКИЙ и И. К. ШУВАЛОВ

Физический Институт Академии наук СССР Москва, СССР

Получена 4 декабря 1964 г.

Изучается порог возбуждения и интенсивность линий комбинационного рассеяния (явление Рамана) в условиях стимулированного излучения. Устанавливается нелинейная зависимость интенсивности линий от концентрации, что указывает на наличие сильного взаимодействия между молекулами, участвующими в излучении.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие исследований в области вынужденного комбинационного рассеяния представляет большой интерес как для изучения самого явления, так и для выяснения возможностей его практических применений. В этом явлении своеобразно проявляются характерные черты обычного комбинационного рассеяния света и излучения квантовых генераторов. Поэтому изучение вынужденного комбинационного рассеяния существенно и для спектроскопии комбинационного рассеяния и для квантовой электроники.

Сущность явления вынужденного комбинационного рассеяния заключается в том, что при облучении некоторых веществ излучением с частотой ν_0 в рассеянном излучении наблюдаются частоты $\nu_0 \pm n\nu_r$, где ν_r — колебательные частоты данного рассеивающего вещества. В последнее время обнаружены также комбинационные частоты типа $\nu_0 \pm (n_1\nu_{r1} \pm n_2\nu_{r2})$.[1] Излучение, смещенное по частоте, обнаруживает свойства обычного лазерного излучения (острая направленность, сужение спектральных линий, наличие определенного порога возбуждения).

В настоящем сообщении излагаются результаты исследований порога возбуждения и интенсивности линий вынужденного комбинационного рассеяния.

---

[1] D. P. Eortfeld, M. Geller и G. Eckhardt, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1770 (1964).

1. *Исследование порога возбуждения*

Мы предприняли измерения порога возбуждения вынужденного комбинационного рассеяния, представляющие значительный интерес, поскольку существование определенного порога возбуждения является, как указывалось выше, важной особенностью явления. Однако измерения порога еще не проводились. В литературе имеется лишь качественное указание Стоичева,[2] что порог возбуждения у CS_2 ниже, чем у бензола и CCl_4, и, в свою очередь, у бензола ниже, чем у CCl_4.

В первую очередь нас интересовала связь величины порога с параметрами линий в спектрах обычного комбинационного рассеяния.

В нашей работе для возбуждения вынужденного комбинационного рассеяния использовался квантовый генератор на рубине с импульсным включением добротности от вращающейся призмы. Схема установки приведена на рис. 1. Излучение генератора фокусировалось на кювету с исследуемым веществом линзой с фокусным расстоянием 250 мм. При измерениях особое внимание было обращено на строгую стандартизацию всех условий опыта. Поэтому в установке не использовались легко портящиеся зеркала и тому подобные детали.

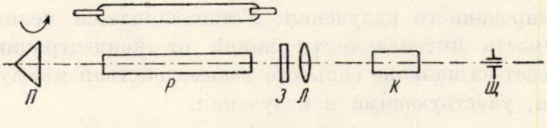


Рис. 1. — Схема установки.
Р – кристалл рубина, *И* – импульсная лампа, *П* – вращающаяся призма, *З* – зеркало, *Л* – линза с фокусным расстоянием 25 см, *К* – кювета с исследуемым веществом, *Щ* – щель спектрометра.

Для измерения порога пучок возбуждающего излучения ослаблялся при помощи стопы стеклянных пластинок, которые устанавливались перед кюветой с исследуемой жидкостью. Изменяя число пластинок, можно было небольшими скачками менять интенсивность падающего излучения, причем под «порогом» понималась та минимальная интенсивность, при которой еще наблюдалось стимулированное комбинационное рассеяние. Этот метод, обладая преимуществом большой простоты, давал практически достаточную точность измерений (около 10%).

Спектры стимулированного комбинационного рассеяния регистрировались фотографически при помощи спектрографа с дифракционной решеткой с дисперсией около 13 A°/мм. Для каждого вещества проводилось несколько серий опытов.

Параметры линий в спектрах обычного комбинационного рассеяния (интегральная интенсивность I_∞, ширина δ, степень деполяризации ρ)

---

[2] B. P. Stoicheff, *Phys. Letts.*, **7**, 186, 1963.

измерялись на фотоэлектрическом спектрометре с дисперсией около 5 A°/мм при возбуждении спектров линией ртути 4358 A°.

Полученные данные для ряда исследованных жидкостей приведены в таблице. Данные для порога π приводятся для первой стоксовой линии. За единицу измерения принят порог для бензола. Полученные данные позволяют считать, что в спектрах вынужденного комбинационного рассеяния с довольно низким порогом возбуждаются линии в области 1600 см$^{-1}$ соединений с сопряженными связями C=C.

Таблица

Вещество	$\Delta\nu$ [см$^{-1}$]	δ [см$^{-1}$]	ρ	I_∞	I_∞/δ	$1/\pi$
Бензол	992	1,8	0,06	1	1	1
Пентадиен—1,3	1655	15	0,31	1,6	0,2	0,5
2-Метилбутадиен-1,3	1638	7	0,21	1,3	0,3	0,5
Сероуглерод	656	1	0,25	1,6	3	1,4
Стирол	998	2	—	0,7	0,6	0,5
	1602	3	—	0,9	0,6	—
	1634	3	—	1,6	0,9	0,9

Порог стимулированного комбинационного рассеяния в основном определяется интенсивностью линии в обычном комбинационном рассеянии, в то время как степень деполяризации играет, по-видимому, незначительную роль. В грубом приближении, обратная величина порога определяется интенсивностью линии, рассчитанной на единицу ширины, однако строгой пропорциональности этих величин не обнаруживается. Это может быть связано с тем, что наши данные по интенсивностям относятся к возбуждающей линии 4358 A°, тогда как в стимулированном комбинационном рассеянии возбуждение проводится линией 6943 A°. А как известно, зависимость интенсивности линий комбинационного рассеяния от длины волны возбуждающего света для различных веществ несколько различается (см., например, работу Сущинского и Зубова [3]). Не исключено также влияние различия форм сравниваемых линий.

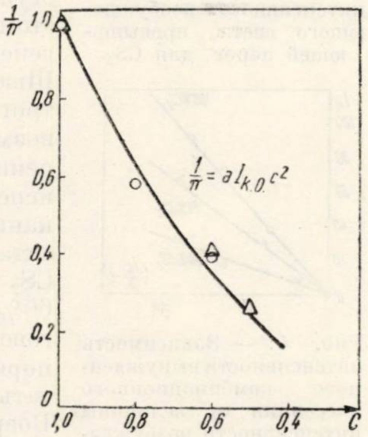


Рис. 2. — Зависимость порога от концентрации.

Дальнейшие исследования проводились по измерению зависимости порога возбуждения от концентрации. Нами исследовались смеси CS_2 и бензола с концентрациями 100%, 80%, 60% и 50% CS_2 в бензоле.

---

[3] М. М. СУЩИНСКИЙ и В. А. ЗУБОВ, *Оптика и спектр.*, **13**, 766 (1962).

Результаты измерений приведены на рис. 2. Эти результаты показывают, что существует нелинейная зависимость порога возбуждения от концентрации. Эта зависимость достаточно хорошо описывается эмпирически квадратичной формулой. Этот результат является несколько неожиданным. Из связи величины порога с интенсивностью линий в спектре обычного комбинационного рассеяния можно было ожидать линейной зависимости, поскольку интенсивность линий обычного комбинационного рассеяния меняется линейно с концентрацией для этой пары веществ.

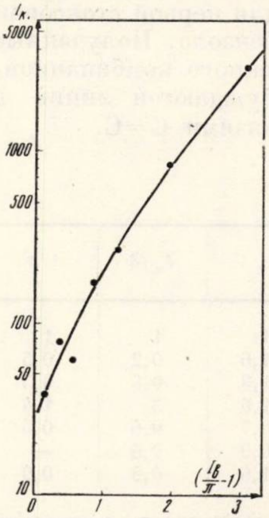


Рис. 3. — Зависимость интенсивности вынужденного комбинационного рассеяния от величины интенсивности возбуждающего света, превышающей порог, для CS_2.

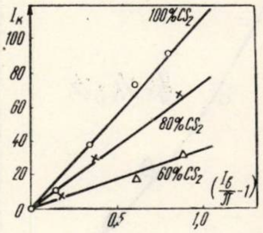


Рис. 4. — Зависимость интенсивности вынужденного комбинационного рассеяния от величины интенсивности возбуждающего света, превышающей порог, для растворов CS_2 в бензоле.

2. *Исследование интенсивности вынужденного комбинационного рассеяния*

Для выяснения вопроса о соотношении интенсивностей возбуждающего излучения и вынужденного комбинационного рассеяния мы провели измерения интенсивности линий в зависимости от величины интенсивности возбуждающего света, превышающей пороговое значение.

Использован метод фотографической фотометрии. Марки почернения наносились с помощью ступенчатого ослабителя. Источником света в этом случае служила вспышка того же квантового генератора, чтобы избежать влияния фактора Шварцшильда. При обработке и измерении спектрограмм использовались обычные методы со всеми возможными предосторожностями. Для расширения диапазона измеряемых интенсивностей использовались нейтральные фильтры, пропускание которых измерялось дополнительно. Объектами исследования служили те же самые смеси CS_2 и бензола с концентрациями 100%, 80%, 60%. Для CS_2 измерения выполнены от порогового значения до трехкратного превышения порога, для растворов — вблизи порога. Результаты измерений представлены на рис. 3 и 4. Возрастание интенсивности можно считать линейным лишь на небольшом участке, не превышающем однократного превышения порога. Далее наблюдается значительно более быстрое возрастание интенсивности. Проведенные измерения показывают нелинейную зависимость интенсивности линий стимулированного комбинационного рассеяния от концентрации. При этом, естественно, сравнение проводится при одинаковом превышении над порогом для всех концентраций.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обнаруженная в наших измерениях нелинейная зависимость интенсивности линий вынужденного комбинационного рассеяния от концентрации представляет, как нам кажется, самостоятельный интерес. В обычном комбинационном рассеянии каждая молекула рассеивает как независимая система. В соответствии с этим интенсивность линий пропорциональна числу частиц. Отступления от этой закономерности наблюдаются, но обычно они невелики.

Нелинейный характер зависимости интенсивности излучения от числа частиц может наблюдаться в том случае, когда молекулы излучают как единая квантово-механическая система. Теория этого вопроса дана в известных работах Дике, [4] Файна [5] и др. Согласно этой теории, система молекул в особых состояниях может индуцировано излучать с интенсивностью, пропорциональной квадрату числа частиц. Эта теория не может быть сразу использована для объяснения наблюдавшейся нами зависимости, поскольку комбинационное рассеяние представляет собой более сложный процесс, в котором существенны переходы через промежуточные состояния. Однако расширение теории на случай комбинационного рассеяния представляется в принципе вполне возможным. В свою очередь, при помощи вынужденного комбинационного рассеяния может быть удастся изучать упомянутые выше «сверхизлучающие» состояния квантовых систем.

---

[4] R. H. Dicke, *Phys. Rev.*, **93**, 99 (1954); R. H. Dicke и R. H. Romer, *Rev. Scient. Instr.* **26**, 915 (1955).

[5] В. М. Файн, *УФН*, **64**, 273 (1958); В. М. Файн и Я. И. Ханин, Квантовая радиофизика. Изд. ,,Советское радио'', Москва, 1964.

Revue Roumaine de Chimie **10**, 691–694 (1965)

ANALYSE DES RUBINS NACH DER METHODE DER ATOMABSORPTION[*]

J. TILCH, U. RAUHUT und F. WALTER

Aus dem Institut für Optik und Spektroskopie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Aldershof, Deutsche Demokratische Republik

Eingegangen am 4. Januar 1965

Der Chromgehalt von fünf Rubinen wurde durch die atomische Absorptions-Methode durchgeführt und wird mit den Ergebnissen anderer Methoden verglichen.

Mit der Entwicklung des Rubinlasers wurden bestimmte physikalische Eigenschaften der synthetischen Rubine, besonders Brechzahl und Absorptionsvermögen, für die Technik interessant. Diese Größen werden bestimmt durch den Gehalt an Cr-Ionen im Al_2O_3—Cr_2O_3-Mischkristall, den der Rubin bekanntlich darstellt. Deshalb ist die Kenntnis der Cr-Konzentration für die Lasertechnik wichtig und deren Bestimmung notwendig, da bei der Züchtung der Kristalle das im Al_2O_3—Cr_2O_3-Gemisch enthaltene Chrom nicht vollständig in den Kristall eingebaut wird.

Im folgenden soll über die Analyse von Rubinen berichtet werden, die mit Hilfe der Atomabsorption durchgeführt wurde.

APPARATUR

Für die quantitative Bestimmung des Chroms wurde eine aus kommerziellen Geräten zusammengesetzte Apparatur für die Atomabsorption benutzt (Abb. 1 a und 1 b).

Es wurde mit einer 10 cm langen Acetylen-Luft-Flamme mit Acetylenüberschuß gearbeitet.

Die Chromhohlkathode wurde im Institut angefertigt. Gemessen wurde die Extinktion der Chromlinie λ 357,8 nm.

Eine ausführliche Beschreibung der Apparatur erscheint im Heft 1/1965 der *Jenaer Rundschau*.

---

[*] Mitgeteilt auf der III. Konferenz für Spektroskopie. Bukarest, Dezember 1964.

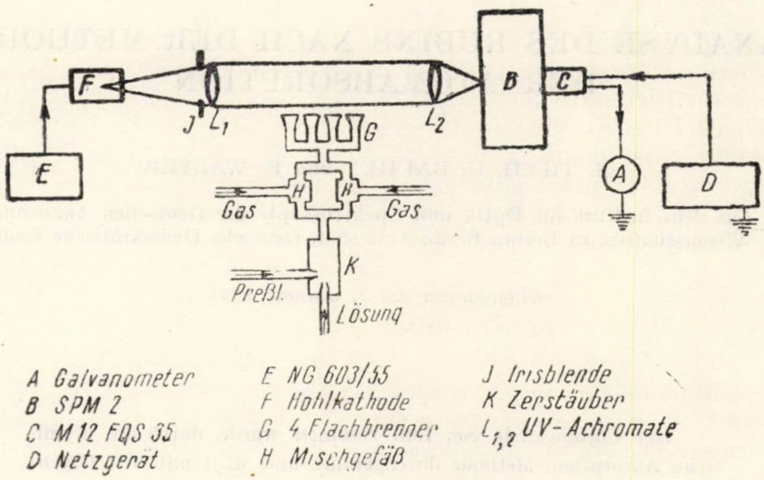

F
J
L1
L2
G
B
C
E
H
H
Gas
Gas
A
D
K
Preßl.
Lösung
A Galvanometer
B SPM 2
C M 12 FQS 35
D Netzgerät
E NG 603/55
F Hohlkathode
G 4 Flachbrenner
H Mischgefäß
J Irisblende
K Zerstäuber
L1,2 UV-Achromate

Abb. 1 *a*

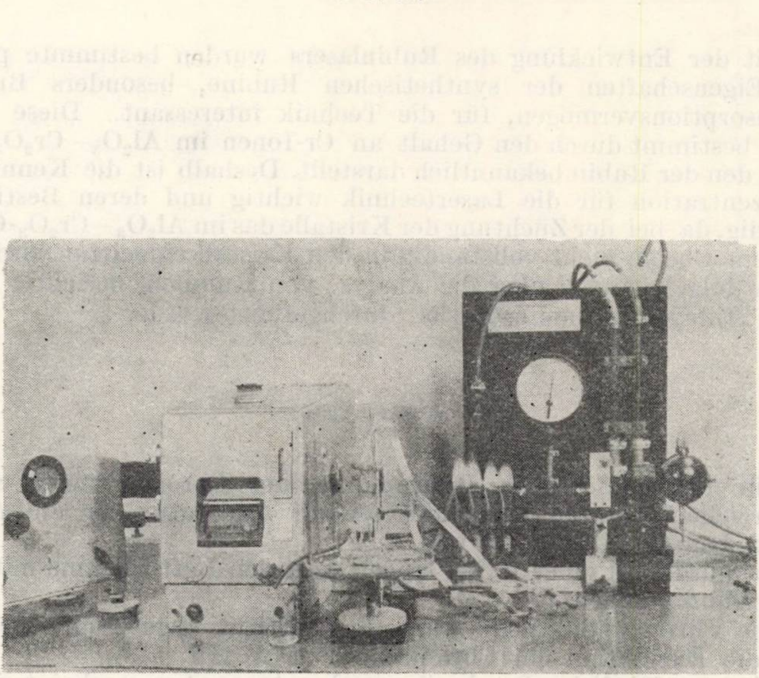


Abb. 1 *b*

AUFSCHLUSS DES RUBINS

Rubin ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich und muß deshalb aufgeschlossen werden. Da bei der Atomabsorption geringe Konzentrationen anderer Elemente meist nicht stören, wurde der Aufschluß mit KOH im Nickeltiegel bei ca 350° in (3–4) Std. durchgeführt. Es erwies sich als notwendig, den Rubin gemeinsam mit dem Aufschlußmittel (500 mg Rubin und 5 g KOH) zu mörsern. Eine Abtrennung bestimmter Korngrößen war nicht erforderlich. Der Schmelzkuchen wurde mit HCl (1 : 3) aus dem Tiegel gelöst.

DURCHFÜHRUNG DER ANALYSE

Bei orientierenden Versuchen bemerkten wir, daß die starke Konzentration der Cl^--, Al^{+++}-und K^+- Ionen die Absorption der Chromlinien empfindlich beeinflußt. Abbildung 2 zeigt die Chromeichkurven für verschieden zusammengesetzte Lösungen.

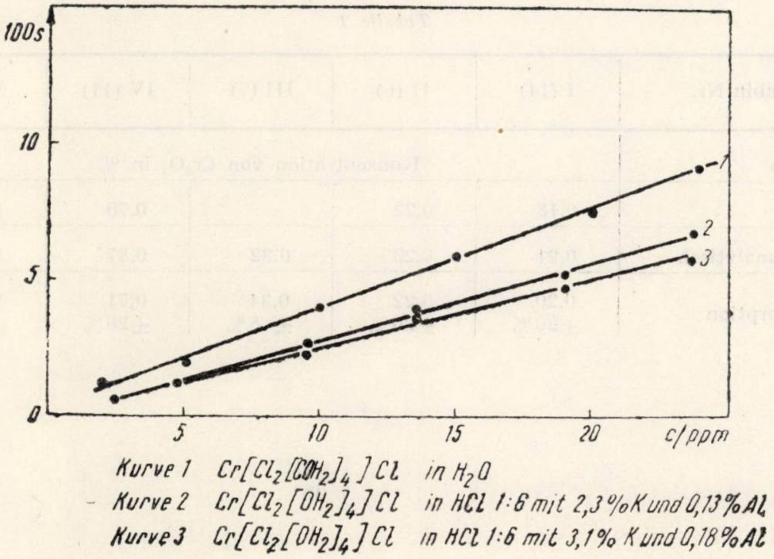


Abb. 2

Um diese Einflüsse bei der Analyse auszuschalten wurde nach dem Zugabeverfahren (additives Verfahren) gearbeitet.

Zu je 2 ml der durch den Aufschluß erhaltenen Analysenlösung wurden 2 ml Chromeichlösungen unterschiedlicher Konzentration gegeben. Diese Lösungen wurden in die Flamme gesprüht und die Extinktion der Flamme gemessen. Durch Geradenausgleich wurde die Extinktion der Analysenlösung als Schnittpunkt der Eichgeraden mit der Extinktionsachse bestimmt und über die durch den Koordinatenursprung gelegte Eichgerade die Cr-Konzentration ermittelt. Daraus wurde die Cr_2O_3- Konzentration des Rubins berechnet.

Blindproben ergaben, daß der Chromgehalt der verwendeten Chemikalien unterhalb der Meßgrenze lag. Bei der Analyse von Pulvergemischen aus Al_2O_3 und Cr_2O_3 bekannter Zusammensetzung ergab sich eine systematische negative Abweichung der gemessenen Cr-Konzentrationen gegenüber den aus der Einwaage berechneten. Diese Abweichung wird verursacht durch eine geringe Emission der Flamme und ist bei kleinen Cr-Konzentrationen stärker als bei großen. In dem untersuchten Bereich lag sie zwischen —25% und —5%.

ERGEBNISSE

Insgesamt wurde die Cr-Konzentration von 5 Rubinen bestimmt, deren Konzentration auch spektralanalytisch und chemisch bestimmt worden war.

Die angegebenen Fehler berechnen sich aus der Standardabweichung bei Vorgabe einer statistischen Sicherheit von 90,0%. Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der Ergebnisse.

Tabelle 1

Rubin Nr.	I (14)	II (6)	III (7)	IV (11)	V (8)
Verfahren	Konzentration von Cr_2O_3 in %				
chemisch	0,18	0,22	—	0,70	1,3
spektral-analytisch	0,21	0,23	0,32	0,87	1,1
Atomabsorption	0,20 ±20%	0,22 ±20%	0,34 ± 8%	0,71 ±20%	1,3 ±20%

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 695–706 (1965)

DIE ABWEICHUNGEN VON DER NORMALEN FEHLERVERTEILUNG DER SPEKTROCHEMISCHEN ANALYSE*

E. PLŠKO
Aus dem Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava

Eingegangen am 6. Januar 1965

Im Verfahren der spektrochemischen Analyse gibt es Fehler, die eine unsymmetrische Verteilung haben. Die Faktoren, die die Fehlerverteilung in der spektrochemischen Analyse und in erster Linie die Ergebnisse der photoelektrischen Messungen beeinflussen, werden hier studiert.

Damit man aus den Ergebnissen mehrerer Parallelmessungen den mittleren Wert, der am nächsten zum wahren Wert der gemessenen Größe liegt, feststellen kann, ist es notwendig, die Fehlerverteilung der gegebenen Messungen festzustellen. Für die reinen Meßfehler, die mit gleicher Wahrscheinlichkeit die höheren wie auch die niedrigeren Werte erreichen können, ist die normale Fehlerverteilung gültig, die am besten theoretisch ausgearbeitet ist und die durch die symmetrische Gaußsche Kurve beschrieben wird. Unter diesen Bedingungen liegt der wirkliche Wert der gemessenen Größe dem arithmetischen Mittel der experimentell ermittelten Werte am nächsten. In der spektrochemischen Praxis findet man aber außer reinen Meßfehlern auch weitere Faktoren, die aus der eigentlichen angewandten Experimentaltechnik hervorgehen. Diese Faktoren müssen nicht prinzipiell wirken und praktisch wirken sie auch nicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf die Erhöhung bzw. Erniedrigung des Versuchsergebnisses. Infolgedessen erhält man bei der spektrochemischen Analyse eine allgemein unsymmetrische Fehlerverteilung. Das aus den parallelen Messungen erwogene arithmetische Mittel ist bei diesen gegebenen Umständen durch systematische Fehler belastet. Die angeführten Gründe führten uns zum Studium der Faktoren, die die Fehlerverteilung der spektrochemischen Analyse beeinflussen.

Der Fehlerverteilung in der spektrochemischen Analyse widmete sich bisher hauptsächlich Ahrens,[1] welcher die Ansicht ihrer lognormalen

---

[*] Mitgeteilt auf der III. Konferenz für Spektroskopie. Bukarest, Dezember 1964.

[1] L. H. Ahrens, „Spectrochemical Analysis of Silicates", London, 1954, S. 39.

Verteilung vertritt. Eine eingehende mathematische Analyse der lognormalen Verteilung gibt Ďurovič. [2] Urusov [3] begründet die lognormale Verteilung der spektrochemischen Analyse durch die Anwendung der Methode des inneren Standards und weiter durch die normale Fehlerverteilung der Spektrallinienintensität, wobei er auf die Wichtigkeit der bei einer mechanischen Applikation der normalen Verteilung entstehenden systematischen Fehler hinweist. Experiment ll wurden jedoch auch viele merkliche Abweichungen von der lognormalen Fehlerverteilung festgestellt. [4] Wir forschten deshalb nach der Begründung der Fehlerverteilung der spektrochemischen Analyse, deren Zusammenhang mit der angewandten Experimentaleinrichtung, mit den Parametern der Spektrallinien, wie auch mit den Spektralanregungsbedingungen.

In erster Linie verfolgen wir die Faktoren, die die Ergebnisse der photoelektrischen Messungen der Spektrallinienintensität beeinflussen. Im Falle, wenn wir die Wellenlänge der gemessenen Spektrallinie mit der dazu bestimmten Einrichtung in die Mitte des Spalts des angewandten Monochromatorenspalts einstellen, wobei wir uns um ein maximales elektrisches Signal bemühen, machen wir infolge der nichtentfernbaren Experimentalfehler immer Einstellfehler mit gleicher Wahrscheinlichkeit einer- und andererseits. Die beschriebenen Fehler haben aber jedenfalls, ohne Rücksicht auf ihre Richtung, bei Intensitätsmessungen einen niedrigeren Wert des Photostroms zufolge, als im Falle der optimalen Einstellung der Mitte der Spektrallinie genau in die Mitte des Austrittsspaltes. Ein ähnlicher Fall kommt vor z. B. bei der Flammenphotometrie, wenn bei gegebener Probe mehrere Elemente bestimmt werden und wir mit Hilfe der Monochromatorentrommel sukzessive die einzelnen gemessennen Wellenlängen einstellen. Die Ergebnisse der wiederholten Messungen bei derselben Probe werden im gegebenen Fall asymmetrisch verteilt, wobei ihr, der gemessenen Größe bestentsprechender Modus, höher sein wird als das arithmetische Mittel.

Damit beweiskräftigere Experimentalergebnisse gewonnen werden können, haben wir statt der Intensität der verhältnismäßig nichtbeständigen Flamme die Strahlenintensität der stabilisierten Wasserstoffentladungsröhre bei der Wellenlänge H 4861,34 Å unter Anwendung des Gitterspektralphotometers CF-4 (Optica Milano) gemessen. Nach der Messung des Intensitätswertes wendeten wir die Skala der Wellenlängen und im Umkehr stellten wir sie auf die Wellenlänge zurück an der der möglichste Höchstwert der Intensitätsangabe gewonnen wird. Bei jeder Messung wurde außer dem Intensitätswert genau auch die Wellenlänge bei der gegebenen Trommellage des Monochromators abgelesen. Da der primär gehandhabte unabhängige Parameter die Wellenlänge ist, entspricht der Häufigkeit einzelner Trommeleinstellungen eine normale Verteilung, wie es an Abbildung 1 zu sehen ist, welche den experimentell festgestellten Verlauf darstellt.

---

[2] S. Ďurovič, *Geologický sborník*, **8**, 306 (1957).

[3] S. V. Urusov, *Zhurnal analit. Khim.*, **16**, 496 (1961).

[4] M. Matherny, „A szinképelemezés szerepe és alkalmazása az ásványtani a közettani és geokémiai kutatásban, Kat. geol. a miner.“ UK Bratislava, 1959.

Zufällige Fehler in der Einstellung der Wellenlänge verursachen eine Schwankung der Intensitätsmessungen, deren Verteilung einen asymmetrischen Verlauf mit einem höheren Modus als das arithmetische Mittel haben. Das Histogramm der Häufigkeitsverteilung der Intensitätsmessungen bei den gegebenen experimentellen Bedingungen ist in Abbildung 2 angeführt. Das arithmetische Mittel des festgestellten Intensitätswertes aus 62mal wiederholten Messungen beträgt $I = 72{,}4$ während der dem wirklichen Intensitätswert in der Mitte der Spektrallinie am nächsten stehende Modus $I_m = 75$ beträgt. Aus dem Angeführten geht hervor, daß das arithmetische Mittel von parallelen Messungen um 3,5% (relativ) niedriger ist als der durch den Modus charakterisierte wirkliche Wert.

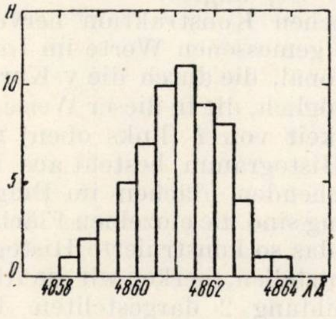


Abb. 1. — Einstellungshäufigkeit in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

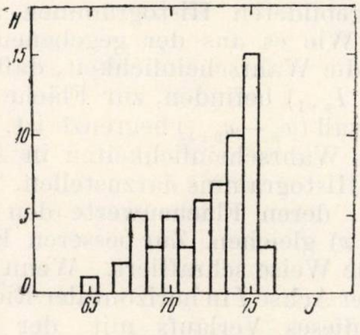


Abb. 2. — Histogramm der Häufigkeit der photoelektrischen Spektrallinienintensitätsmessungen.

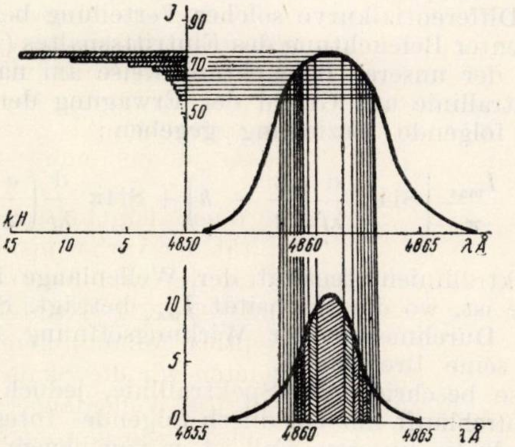


Abb. 3. — Graphische Konstruktion des Histogrammes der Häufigkeit von Intensitätsmessungen.

Das Auftreten der festgestellten asymmetrischen Verteilung kann mit Hilfe der in Abbildung 3 dargestellten graphischen Konstruktion gut begriffen werden.

Der erste Teil dieses Bildes stellt im oberen Teil den experimentell festgestellten Verlauf der Spektrallinienintensität in Abhängigkeit von der Wellenlängetrommellage dar. Der zweite Teil gibt den Häufigkeitsverlauf (y) der Messungen bei bestimmter Lage der Wellenlängetrommel an, d. h., daß er die Verteilungskurve, die von den schon auf Abbildung 1 abgebildeten Histogrammen abgeleitet ist, angibt.

Wie es aus der gegebenen graphischen Konstruktion hervorgeht, wird die Wahrscheinlichkeit, daß sich die gemessenen Werte im Intervall $(I_p - I_{p+1})$ befinden, zur Fläche proportional, die durch die y-Kurve, im Intervall $(x_p - x_{p+1})$ begrenzt ist. Es ist möglich, die in dieser Weise ermittelten Wahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von I (links oben) mittels eines Histogramms darzustellen. Dieses Histogramm besteht aus Rechtecken, deren Flächenwerte den entsprechenden Flächen im Diagramm $y = f(x)$ gleichen. Zur besseren Erläuterung sind die einzelnen Flächen auf gleiche Weise schraffiert. Wenn wir uns das so konstruierte Histogramm mit der Achse I in horizontaler Richtung vorstellen, merken wir die Ähnlichkeit dieses Verlaufs mit der auf Abbildung 2 dargestellten Fehlerverteilung.

Wie weiter unten zu sehen ist, ist es auch in bezug auf andere Parameter der spektroskopischen Messung wichtig, die mathematische Beschreibung der Differentialkurve solcher Verteilung befolgend abzuleiten.

Bei kohärenter Beleuchtung des Eintrittsspaltes (Breite a) der Spektraleinrichtung, der unserer Beleuchtungsweise am nächsten ist, ist die Form der Spektrallinie auf Grund der Erwägung der Beugungserscheinungen durch folgende Beziehung gegeben:

$$I_h = \frac{I_{\max}}{\pi}\left[\mathrm{Si}\,4\pi\,\frac{\mathrm{d}}{\lambda f}\left(\frac{a}{2} - h\right) + \mathrm{Si}\,4\pi\,\frac{\mathrm{d}}{\lambda f}\left(\frac{a}{2} + h\right)\right] \tag{1}$$

wo I_h die Spektrallinienintensität der Wellenlänge in der Entfernung h von der Mitte ist, wo die Intensität $I_{\max}$ beträgt. Si ist der integrale Sinus, $2d$ der Durchmesser der Wirkungsöffnung des Kollimatorenspiegels und f seine Brennweite.

Aus der so beschriebenen Spektrallinie, jedoch bei verschiedener Trommellage, durchläuft nur ein durch folgendes Integral gegebener Teil den Austrittsspalt (in unserem Fall ist er von neuem von der Breite a)

$$I_x = \int_{x-\frac{a}{2}}^{x+\frac{a}{2}} I_h \,\mathrm{d}h \tag{2}$$

wobei x die Abweichung der Wellenlängetrommellage von der Lage bedeutet, bei welcher die Spektrallinienmitte den Austrittsspalt durchläuft.

Da die festgestellte Abhängigkeit der gemessenen Spektrallinienintensität von der Trommellage, Gleichung (2) sehr kompliziert ist und weitere Operationen mit ihr schwierig wären, können wir den angeführten Verlauf, hauptsächlich in der Nähe der Spektrallinienmitte mit genügender Genauigkeit durch eine einfachere Abhängigkeit ersetzen :

$$I_x = I_{\max}\cdot \mathrm{e}^{-\frac{2x^2}{r^2}} \tag{3}$$

r bedeutet hier die Halbbreite des gemessenen Spektrallinienprofils.

Der Verlauf der Häufigkeit der Messung (y), im Einheitslängenintervall, in Abhängigkeit von der Trommellage, in bezug auf die der Spektrallinienmitte entsprechenden Lage, ist, im Einklange mit den in Abbildung 1 aufgetragenen experimentellen Werten, nach der Gaußschen Kurve verteilt.

$$Y = K\cdot \mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \tag{4}$$

wo K die Proportionalitätskonstante und σ die standarde Abweichung der Trommeleinstellung von der Mittellage bedeuten.

Die Häufigkeit der Messungen ($P = y.\mathrm{d}x$) die in das gewählte I Intervall fällt (infinitesimal genommen $y.\mathrm{d}x/\mathrm{d}I$) gibt in der Abhängigkeit von I die gesuchte Verteilungskurve. Aus dem Verhältnis (3) und (4) wird folgendermaßen berechnet :

Durch Logarithmieren und Umformung der Gleichung (3) bekommen wir :

$$x = \pm \frac{r}{\sqrt{2}}\cdot \sqrt{0{,}434 \log \frac{I_{\max}}{I}} \tag{5}$$

Für den Zuwachs von x mit dem Zuwachs von I erhalten wir durch die Derivation von x nach I :

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}I} = \mp \frac{r}{\sqrt{2}}\cdot \frac{1}{2I\cdot \sqrt{0{,}434 \log \frac{I_{\max}}{I}}} \tag{6}$$

Von der Gleichung (6) ist es notwendig zur Häufigkeit der Messungen, die einer Intensitätsänderung entsprechen, überzugehen, was wir wie eben gesagt, durch die Multiplizierung der Gleichung (6) mit dem Werte y erreichen. Jedoch kann im Einklange mit der Gleichung (6) $\mathrm{d}x/\mathrm{d}I$ sowohl einen Minus- wie auch einen Pluswert besitzen. Bei dem Übergang zur Häufigkeit der Messungen ist deshalb das angeführte Produkt zweifach zu nehmen :

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}I} = 2\,\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}I}\cdot Y \tag{7}$$

Mit Hilfe von I können wir y ausdrücken bei Anwendung folgender Beziehung:

Potenzieren wir die Gleichung (3) zu $\rho = r^2/4\sigma^2$ so erhalten wir:

$$I^\rho = I^\rho_{\max}\cdot e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \tag{8}$$

Woraus

$$e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} = \left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^\rho \tag{9}$$

Durch Einsetzung von der Gleichung (9) in die Gleichung (4) ergibt sich:

$$Y = K\cdot\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^\rho \tag{10}$$

Wenn in die Gleichung (7) statt $\frac{dx}{dy}$ der Wert aus der Gleichung (10) eingesetzt wird, dann ist nach der Umformung die gesuchte Gleichung der Verteilungskurve der beschriebenen asymmetrischen Verteilung gegeben:

$$x = \frac{dP}{dl} = \frac{K\cdot r}{2\sqrt{2}}\cdot\frac{I^{\rho-1}}{I^\rho_{\max}}\cdot\frac{1}{\sqrt{0{,}434\log\frac{I_{\max}}{I}}} \tag{11}$$

Die Gleichung (11) beschreibt die monoton steigende Kurve von $z=0$ beim Wert $I=0$, bis $z =$ beim Wert $I = I_{\max}$. Diese Bedingung drückt im Einklang mit (3) den maximalen Wert, den I erreichen kann, aus. Für höhere I-Werte als $I_{\max}$, ist die angeführte Kurve im Einklang mit ihrem physikalischen Sinn nicht definiert. Der asymmetrische Charakter dieser Kurve stimmt mit dem Verlauf der experimentell festgestellten Verteilung überein.

Da die Fläche (P), durch diese Kurve begrenzt, die Wahrscheinlichkeit des Auftretens der gegebenen Messungen angibt und gleich ist der durch die Gaußsche Kurve begrenzten Fläche (4), gilt bei der Voraussetzung der Normierung $K = 1/\sigma.\sqrt{2\pi}$ die Gleichung:

$$P = \frac{K\cdot r}{2\sqrt{2\cdot 0{,}434}\cdot I^\rho_{\max}}\cdot\int_0^{I_{\max}}\frac{I^{\rho-1}}{\log\frac{I_{\max}}{I}}\cdot dI = 1 \tag{12}$$

welche auch einen weiteren Bedeutungsbereich haben kann für die Berechnung der Integrale des Types

$$Y = \int_0^a \frac{x^b}{\sqrt{\log\frac{a}{x}}}\,dx = f(b)\cdot a^{b+1} \tag{13}$$

Experimentell festgestellte Verteilungen der Häufigkeit der Messungen in Abhängigkeit von der Intensität decken sich mit dem abgeleiteten Verlauf, jedoch treten zum Unterschiede von den theoretischen Forderungen auch eine bestimmte kleine Anzahl von Messungen $I > I_{\max}$ auf. Diese Tatsache, daß die Verteilung nicht streng beendet ist bei $I = I_{\max.}$ ist durch die übrigen die Genauigkeit der Intensitätsmessungen beeinflussenden Faktoren bewirkt. Solche sind z. B. das Schwanken der Netzspannung für Spektralphotometer, das Beben des Ablesenullgerätes, Fehler beim Ablesen an der Skala u. ä. Die beschriebenen Fehler sind zufälligen Charakters und unterwerfen sich mehr oder weniger der normalen Verteilung. Auf Grund des Angeführten ist der experimentell bestimmte Verlauf der Häufigkeitsverteilung der Messungen in Abhängigkeit von der Intensität durch die Ungenauigkeit der Einstellung der Spektrallinienmitte an der Austrittsspalte des Monochromators bewirkt. Die Größe der Verteilung hängt in erster Linie von der Qualität des bedienenden Arbeiters und von der normalen, von der Qualität der Apparatur abhängigen Verteilung ab. Nach der Form der erreichten Fehlerverteilung ist dann möglich zu beurteilen ob bei den untersuchten Messungen die Fehler des Experimentators überwiegen oder die des Apparates. Je näher die Teilung der normalen ist um so größer sind die Fehler des Apparates als die des Experimentators und umgekehrt. Die Vollkommenheit des angewandten Apparates wird im gegebenen Fall durch merklichen asymmetrischen Verlauf der experimentell erreichten Verteilung bestätigt, was auf hohe Stabilität der Einrichtung hinweist und folglich sind die Hauptfehler der Messung bei gegebener Situation hauptsächlich von dem, den Apparat bedienenden Experimentator selbst abzuleiten.

Im weiteren wollen wir darauf hinweisen, daß das Vorkommen der eben beschriebenen neuen asymmetrischen Verteilung keineswegs einzigartig ist, sondern in der spektrochemischen Praxis auch infolge Veränderungen in anderen Parametern vorkommt.

Bei den großen photoelektrischen Polychromatoren, die für Kontrollzwecke in der Industrie benützt sind, kann es — infolge der unvollkommenen Temperaturstabilisation — zu der asymmetrischen Verteilung der Ergebnisse kommen. Im Falle bestimmter Temperaturveränderungen ändern sich die Parameter des Gerätes und auf Grund dieser Veränderungen werden die Spektrallinien quer auf den Austrittsspalten verschoben. Oszilliert die Temperatur um den Nennwert bei dem die Spektrallinie genau in der Mitte des Austrittsspaltes liegt, so wird die Spektrallinie bei Temperaturänderungen einmal zu den längeren oder wieder zu den kürzeren Wellenlängen verschoben. Infolge dieser Verschiebung wird nur ein Teil der Energie der Spektrallinie durch den Spalt durchgehen. In beiden Fällen entstehen so die Minusfehler, was eine asymmetrische Häufigkeitsverteilung der Parallelmessungen zur Folge hat. In diesem Falle handelt es sich bloß um eine Möglichkeit, da die modernen Geräte eine vollkommene Temperaturstabilisation besitzen, so daß Temperatur-unterschiede zwischen zwei hintereinander folgenden Messungen, besonders im Bezug auf Veränderungen in anderen Parametern, vernachlässigbar sind.

Viel ausgeprägter und in der Praxis viel häufiger kommt diese asymmetrische Verteilung vor bei Auswertung der Ergebnisse der parallelen mikrophotometrischen Linienschwärzungsmessungen.[5] In diesem Fall ebenso wie bei den beschriebenen Linienintensitätsmessungen sind wir bemüht die photographische Aufnahme der Linie womöglich genau in die Spaltmitte des Mikrophotometers einzustellen, so daß wir den höchsten ablesbaren Schwärzungswert erhalten. Infolge der Fehler in Einstellung der Linienaufnahme nach rechts oder links werden immer nur die kleineren Schwärzungswerte abgelesen, während ein höherer Wert als der bei optimaler Einstellung keineswegs aufgezeichnet werden kann. Die eben beschriebenen Umstände führen wieder zur asymmetrischen Häufigkeitsverteilung der Linienschwärzungsaufnahmen.

Das Häufigkeitshistogramm der einzelnen Schwärzungen das auf Grund der 250mal wiederholten Linienschwärzungsmessungen aufgezeichnet worden ist (Abb. 4) hat ausgesprochen asymmetrischen Charakter. Arithmetisches Mittel der vorgenommenen Messungen ist dann merkbar niedriger als der, zum wirklichen Wert der registrierten Schwärzung am nächsten liegende Modus. Aus dem ausgeprägt asymmetrischen Verlauf der Messungen folgt, daß es nicht richtig ist von den parallel ermittelten Schwärzungswerten das arithmetische Mittel zu nehmen, sondern man erhält richtigere Auswertung bei kleinerer Anzahl durchgeführter Messungen, wenn man nur diejenige Messung in Betracht nimmt bei der der maximale Schwärzungswert abgelesen wurde.

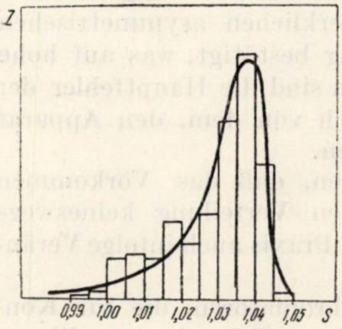


Abb. 4. — Häufigkeitshistogramm der mikrophotometrischen Schwärzungsmessungen.

Vom experimentellen Standpunkt liefert aber die Auswertung des Einflusses der radialen Entladungswanderung auf die Fehlerverteilung wertvolle Ergebnisse für die spektrochemische Analyse. Bei dieser Fehlerverteilung kann wieder die erwähnte asymmetrische Verteilung beobachtet werden.[6]

Bei Anwendung des Dreilinsenbelichtungssystems mit Zwischenabbildung ist der Spektrographenspalt von verschiedenen Entladungszonen ausgeleuchtet, je nachdem wie sich die Entladung radial bewegt. Die Filmaufnahmen des Wechselstrombogens der zwischen Stirnflächen von zwei zylinderförmigen Elektroden brennt, zeigten, daß die Entladung mit größter Wahrscheinlichkeit in der Mitte der Elektrodenabbildung brennt und daß sich die Wahrscheinlichkeit des Brennens in der Richtung zu den Rändern vermindert. Daraus ergibt sich, daß der Spalt des Spektralgerätes mit größter Wahrscheinlichkeit, d. h. am meisten durch die mittlere, wärmste Entladungszone ausgeleuchtet wird. Dieser Zone entsprechen, in Übereinstimmung mit den Messungen der radialen Intensitätsverteilung in der Entladungsabbildung, die intensivsten Spektrallinien. In den weniger häufigen Fällen wenn sich die Entladung an den Rändern der Elektrodenabbildung befindet, wird der Spalt der Zwischenblende von den weniger intensiven Randzonen ausgeleuchtet und zwar abgesehen davon ob sich die Entladung am rechten oder linken Rand der Elektrodenabbildung befindet. Der Spalt kann nie — bei keiner radialen Entladungslage — von einer intensiveren Strahlung beleuchtet werden wie wenn sich die Achse der Entladung in der Mitte der Elektrodenabbildung befindet. Da sind wir wieder in der Situation, daß der Spalt des Spektralgerätes am häufigsten mit bestimmter maximaler Intensität ausgeleuchtet wird und weniger häufig mit niedrigeren Intensitäten. Dies verursacht wieder die asymmetrische Verteilung der Intensitätswerte, mit Modus der nahe zur den Maximalwerten liegt. Das Gesagte beweisen auch die experimentell ermittelten Häufigkeitshistogramme des Intensitätslogarithmus der untersuchten Bogen- (Abb. 5) und Funklinie (Abb.6) des Eisens.

---

[5] E. Plško, *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.*, **32**, 419 (1962).

[6] E. Plško, *Rozpravy Nár. techn. muzea, Praha*, **4**, 23 (1962).

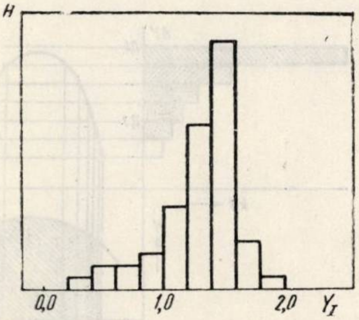


Abb. 5. — Häufigkeitshistogramm des Intensitätslogarithmes der Bogenlinie Fe I 2735,6 Å.

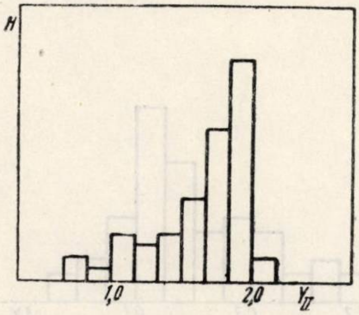


Abb. 6. — Häufigkeitshistogramm des Intensitätslogarithmes der Funkenlinie Fe II 2739,5 Å.

Die quantitative spektrochemische Analyse wird in meisten Fällen mit Hilfe des inneren Standards durchgeführt, wo zur Konzentrationsbeurteilung das Intensitätsverhältnis zweier Linien genommen wird. Bei Anwendung von Lomakins und Scheibes Beziehung[7, 8] kann in logarithmischer Form die Beziehung geschrieben werden:

$$\Delta Y = \log \frac{I_1}{I_2} = b \cdot \log c_1 + A \tag{14}$$

wo I_1 die Linienintensität des untersuchten Elements und I_2 die des Bezugselements mit standarder Konzentration ist; b, A sind Konstanten.

---

[7] B. A. Lomakin, *Z. anorg. Chem.*, **187**, 75 (1930).

[8] G. Scheibe und O. Schnettler, *Naturwiss.*, **19**, 134 (1931).

Aus der Gleichung (14) folgt, daß die Fehlerverteilung des Konzentrationslogarithmus durch die Häufigkeitsverteilung der experimentell ermittelten ΔY-Werte bestimmt ist. Damit wir den Fehlern vorbeugen die infolge ungleichmäßiger Verdampfung des analysierten Stoffes und des inneren Standards entstehen können, haben wir die ΔY-Werte für zwei Linien des gleichen Elements (Fe) verfolgt. Die Häufigkeitsverteilung der ΔY-Werte, wie sie in Abb. 7 zu sehen sind, hat einen ausgeprägt asymmetrischen Charakter wobei der Modus höher als das arithmetische Mittel ist. Diese Feststellung aber widerspricht der Forderung der lognormalen Fehlerverteilung in der spektrochemischen Analyse,[1] bei der eine normale Verteilung der ΔY-Werte erforderlich ist.

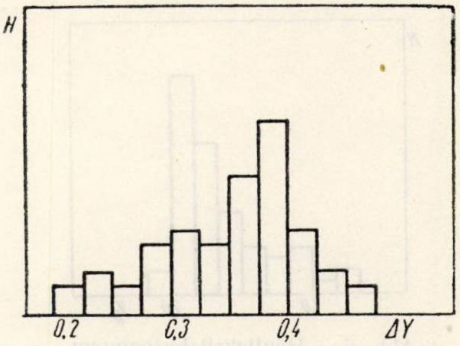


Abb. 7. — Häufigkeitshistogramm der ΔY-Werte ($Y_{\text{Fe II}}$-$Y_{\text{Fe I}}$).

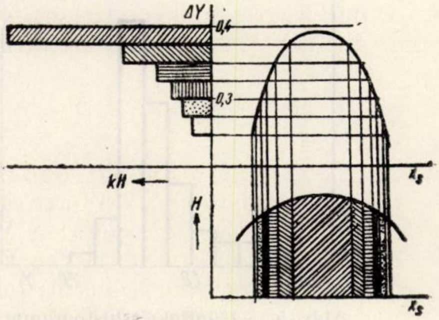


Abb. 8. — Graphische Konstruktion des Häufigkeitshistogrammes der ΔY-Werte.

Aus der experimentell festgestellten radialen Intensitätsverteilung der untersuchten Linien konnte die Verteilung der ΔY-Werte in Abhängigkeit von der radialen Lage der Entladungsmitte in der Elektrodenabbildung festgestellt werden. Diese ist in Abbildung 8 oben wiedergegeben und darunter ist der Verlauf der Häufigkeit angegeben mit der sich die Entladungsmitte in verschiedenen Teilen der Elektrodenabbildung befindet. Ähnlich wie es beim photoelektrischen Messen der Linienintensität angeführt wurde, können dann links oben die gleichflächigen Rechtecke eingezeichnet werden, die dann das theoretische Häufigkeitshistogramm der ΔY-Werte angeben.

In dieser Weise konstruiertes Histogramm — unter Anwendung des radialen Intensitätsverlaufes und der Häufigkeit des Entladungsvorkommens in einzelnen Lagen der Elektrodenabbildung — ist dann in guter Übereinstimmung mit ähnlicher Abhängigkeit, die direkt experimentell auf Grund der wiederholten Messungen festgestellt worden ist, wie es in Abbildung 7 angeführt ist und zwar nicht nur was den Charakter ihres Verlaufes mit höherem Modus als arithmetisches Mittel betrifft, aber auch mit Bezug auf den Wert des Modus, der in beiden Fällen gleich ist : $\Delta Y = 0{,}39 \pm 0{,}01$. Über den Charakter der Häufigkeitsverteilung der ΔY-Werte und dadurch auch über den Charakter der Fehlerverteilung in der spektrochemischen Analyse kann in folgender Weise entschieden werden. Korrelation zwischen dem Intensitätslogarithmus der analytischen Linie (bei uns Y_{II}) und dem Intensitätslogarithmus des Bezugselements (Y_I) kann sehr gut mittels des von Holdt vorgeschlagenen Streudiagramms [9,10] verfolgt werden. Unter Voraussetzung einer vollkommenen Korrelation zwischen den beiden Veränderlichen kann die stochastische Beziehung der Intensitätslogarithmen durch die Gleichung der orthogonalen Regressionsgeraden ersetzt werden :

$$Y_{II} = w \cdot Y_I + q \tag{15}$$

wo w der Regressionskoeffizient ist. Mit Hilfe der Gleichung (15) können dann die ΔY-Werte unter Benützung von Y_{II} ausgedrückt werden :

$$\Delta Y = Y_{II} - Y_I = Y_{II} - \frac{Y_{II}}{w} - \frac{q}{w} = \frac{1}{w}(w-1)Y_{II} + q \tag{16}$$

Aus der Gleichung (16) folgt, daß falls $w > 1$, wird der Charakter der Häufigkeitsverteilung der ΔY-Werte ähnlich sein wie der der Werte Y_{II}, d.h. wenn der Einfluß der radialen Wanderung zum Ausdruck kommt, bekommen wir die asymmetrische Verteilung der ΔY-Werte mit Modus der höher als das arithmetische Mittel ist. Wenn dagegen $w < 1$, werden die ΔY-Werte verteilt sein, mit Modus niedriger als das arithmetische Mittel. Einzig wenn $w = 1$ erhält man eine Verteilung der ΔY-Werte die unabhängig von der Verteilung der Werte Y_{II} ist und die nur durch die Abweichung von der, einer vollkommenen Korrelation entsprechenden Gleichung (15) beeinflußt wird. Diese Abweichungen sind durch Schwankungen in Verdampfungsgeschwindigkeiten und durch weitere zufällige Fehler, inklusive Messungsfehler verursacht. Unter diesen Bedingungen ist die Zerstreuung der ΔY-Werte minimal womit auch die beste Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zusammenhängt. Die Verteilung dieser Ergebnisse nähert sich infolge Überwiegen der zufälligen Fehler und infolge der Kompensation der asymmetrischen Verteilung der ΔY-Werte zur normalen Verteilung die weiter zur lognormalen Fehlerverteilung in der Konzentrationsbestimmung führt.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß sowohl der Charakter der Verteilung der ΔY-Werte, als auch die Streuungsgröße, von dem orthogonalen Regressionskoeffizienten im Spektrallinienstreudiagramm abhängig sind. Wir wollen uns deshalb näher damit befassen wie dieser Wert mit den Parametern der benützten Linien zusammenhängt. Als Ausgangspunkt nehmen wir die Abhängigkeit der Linienintensität (I) von der Temperatur (T) und von der Konzentration (c) :

$$I = a \cdot \mathrm{e}^{-\frac{E}{kT}} \cdot c^b \tag{17}$$

wo a, b, k Konstanten sind und E das Anregungspotential.

---

[9] G. Holdt, *Revue Univ. des Mines*, 9e série, **15**, 383 (1959).

[10] G. Holdt und A. Strasheim, *Appl. Spectroscopy*, **14**, 64 (1960).

Der orthogonale Regressionskoeffizient der Abhängigkeit des Linienintensitätslogarithmus des Elements p von dem des Elements q ist dann durch die Gleichung ausgedrückt[11]:

$$w = \frac{\mathrm{d}Y_p}{\mathrm{d}Y_q} = \frac{\dfrac{0{,}434\,E_p}{kT^2}\cdot\mathrm{d}T + \dfrac{b_p}{c_p}\cdot\mathrm{d}c_p}{\dfrac{0{,}434\,E_q}{kT^2}\cdot\mathrm{d}T + \dfrac{b_q}{c_q}\cdot\mathrm{d}c_q} \tag{18}$$

Unter Voraussetzung, daß relative Konzentrationsänderungen des analysierten Elements p und des Bezugselements q gleich sind, d. h. sie verdampfen gleichmäßig, wird der orthogonale Regressionskoeffizient gleich eins sein unter Voraussetzung daß:

$$E_1 = E_2\,;\; b_1 = b_2 \tag{19}$$

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß die besten Voraussetzungen für die Reprodruzierbarkeit der Spektralanalysenergebnisse, unter denen die Fehlerverteilung der Konzentrationsbestimmung nahe der lognormalen Verteilung ist, dann erreicht werden, wenn man so ein homologes Linienpaar wählt, bei denen nicht nur das Anregungspotential sondern auch die Werte der Konstanten b, die die Konzentrationsabhängigkeit von Intensität charakterisieren, gleich sind.

In jedem anderen Fall bekommt man prinzipiell asymmetrische Verteilung der ΔY-Werte. Bestimmt man unter diesen Bedingungen die Konzentration, so daß das arithmetische Mittel von mehreren Messungen genommen wird, begeht man einen systematischen Fehler, dessen Größe nicht nur von den Parametern der konkreten Spektrallinien aber von der ganzen experimentellen Einrichtung abhängig ist. Die Größe dieses Fehlers kann unangenehme Folgen haben besonders bei genauen Messungen für wissenschaftliche Zwecke.

Abschließend möchte ich nur so viel sagen, daß die Auswertung der Fehlerverteilung in der Spektralanalyse durch nähere Untersuchung der zu einer asymmetrischen Verteilung führenden Ursachen keineswegs erschöpfend ist. Dieses Thema wird uns noch viel Zeit und Mühe kosten. Eins kann jedenfalls schon jetzt gesagt werden, nämlich daß jede genaue Messung die Kenntnis der Verteilung der möglichen Fehler erfordert. Die Analyse dieser Verteilung ermöglicht auch die Erkennung der Ursachen der systematischen Fehler, die oft die mühevoll erworbenen Ergebnisse entwerten.

---

[11] E. Plško, *Coll. Czech. Chem. Comm.* (im Druck).

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 707–718 (1965)

VERSCHIEDENE VERFAHREN ZUR AUFSTELLUNG DER SCHWÄRZUNGSKURVE*

KÁROLY ZIMMER

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös Universität
Budapest, Ungarn

Eingegangen am 4. Dezember 1964

Da bei der Spektralanalyse die Schwärzungen genau so wichtig sind wie die Strahlungsmenge, werden hier die verschiedenen Methoden zur Aufstellung der Schwärzungskurve praktisch studiert sowie eine Beschreibung einer einfachen und genauen Methode bekanntgegeben.

EINFÜHRUNG

Bei den spektralanalytischen Verfahren wird aus den *Linienintensitäten* (I) auf die Elementkonzentration des zu untersuchenden Materials gefolgert. Bei den spektrographischen Methoden mißt man anstatt der Spektrallinienintensitäten die durch sie verursachten *Schwärzungen* (S). Der Zusammenhang zwischen der die Emulsion bestrahlenden *Strahlungsmenge* (Q) und der durch diese hervorgerufenen Schwärzung hat bei der Spektralanalyse eine hervorragende Bedeutung.

Wenn die Schwärzung gegenüber der Belichtung graphisch dargestellt wird, weist die so erhaltene Kurve keinen linearen Teil auf.[1,2] Da aber ein linearer Zusammenhang zwischen Schwärzung (bzw. transformierter Schwärzung) und irgendeiner Funktion der Strahlungsmenge in je größerem Schwärzungsbereich für die praktische Spektralanalyse außerordentlich wichtig ist, wird nach Hurter und Driffield [3] die *Schwärzungskurve* als eine Funktion folgender Form

$$S = f(\log Q) \tag{1}$$

---

* Mitgeteilt auf der III. Konferenz für Spektroskopie. Bukarest, Dezember 1964.

[1] N. H. Nachtrieb, „Principles and practice of spectrochemical analysis", New York, 1950.

[2] A. Worthing und J. Geffner, „Treatment of experimental data" New York, 1943.

[3] F. Hurter und V. C. Driffield, *J. Soc. Chem. Ind.*, **9**, 455 (1890).

definiert. Diese Kurve enthält schon einen linearen Abschnitt, für den folgender Zusammenhang gültig ist:

$$S = \gamma \cdot \log \frac{Q}{Q_E} = \gamma \cdot \log \frac{I}{I_E} = \gamma \cdot (Y - Y_E) \tag{2}$$

Diese Gleichung ist natürlich auf Grund des Zusammenhanges

$$Q = I \,.\, t \,.\, F \tag{3}$$

nur bei konstant bestrahlter Fläche (F) und Belichtungszeit (t) gültig. In den Gleichungen bedeutet γ die Steilheit (Gradation, Kontrastfaktor) des geraden Teiles der Schwärzungskurve. Die sog. Inertia, [1] d.h. der Schnittpunkt der Verlängerung dieses geradlinigen Abschnittes mit der Abszissenachse wird mit E, die dazu gehörige Intensität bzw. Strahlungsmenge mit I_E bzw. mit Q_E, der Logarithmus der Strahlungsintensität (I) mit Y bezeichnet.

Die Kenntnis der Form (bzw. der Gleichung) der Schwärzungskurve, die von vielen Faktoren abhängt, ist eine Voraussetzung der Anwendbarkeit aller quantitativer spektrographischer Methoden. Sogar im Falle der leitprobengebundenen Verfahren müssen die extremen Werte des geradlinigen Teiles der Schwärzungskurve, d.h. der für die Konzentrationsbestimmung brauchbare Belichtungsbereich, weiters, wenn die Vergleichsspektren nicht an allen Spektralplatten aufgenommen werden, auch die γ-Werte bekannt sein.

Das Bunsen-Roscoesche Reziprozitätsgesetz ($Q = I.t$) ist für lichtempfindliche Emulsionen im allgemeinen nicht gültig. [4] Die Abweichung von dem Reziprozitätsgesetz kann nach Schwarzschild [5] auf folgende Weise berücksichtigt werden:

$$Q = I \,.\, t^p \tag{4}$$

Der Wert des Schwarzschildschen Exponenten p ist im allgemeinen etwas kleiner als 1 und hängt von den Eigenschaften der Emulsion ab. [6] Es ist dementsprechend nicht gleichgültig, ob die gleiche Strahlungsmenge durch Änderung der Strahlungsintensität oder der Belichtungszeit erzeugt wird. [7]

Da bei den Analysenaufnahmen die verschiedenen Elementkonzentrationen abweichende Linienintensitäten hervorrufen, und die Belichtungszeit im allgemeinen konstant ist, muß auch die Schwärzungskurve durch Veränderung der Strahlungsintensität und nicht der Belichtungszeit aufgestellt werden.

---

[4] W. de Abney, *Proc. Roy. Soc.*, **54**, 143 (1894).

[5] Schwarzschild, *Astrophys. J.*, **11**, 89 (1900).

[6] W. C. Pierce und N. H. Nachtrieb, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **13**, 774 (1941).

[7] L. W. Strock, *Spectrochim. Acta*, **1**, 117 (1939); „Proc. Seventh Summer Conf.", New York, 1940.

INSTRUMENTE ZUR ERZEUGUNG VERSCHIEDENER INTENSITÄTEN

Folgende Einrichtungen eignen sich zur Einführung verschiedener Strahlungsmengen in den Spektrographen :

1. *Blenden*

Wirkungsweise : Durch Veränderung des Querschnittes einer Irisblende kann die Strahlungsmenge verändert werden. Die Blende muß an Stelle homogener Beleuchtung gesetzt werden, d.h. unmittelbar vor oder nach der Kondensorlinse, welche die Strahlungsquelle auf den Spektrographenspalt abbildet. Die verschiedenen Strahlungsbündelquerschnitte werden entweder durch eine Blende veränderlicher Öffnung, oder durch eine Reihe auswechselbarer Blenden mit verschiedenen konstanten Öffnungen erhalten. Die Blenden können verschiedene Formen haben, u.zw. entweder mit kontinuierlich veränderlicher Fläche [8] (Irisblende, Keilblende, z. B. Kammblende) oder mit stufenweiser Flächenänderung [9] (Treppenblende, Stufenblende).

Vorteile : Kein Auftreten von Intermittenz- oder Schwarzschild-Effekt ; die Transmittenz ist wellenlängenunabhängig.

Nachteile : Es benötigt sorgfältige Einstellung der Abbildung, volkommene optische Flächen und genaue Messung der Öffnungsquerschnitte.

2. *Filter*

Wirkungsweise : Die sog. Graufilter [10,11] (Neutralfilter) werden für das sichtbare Wellenlängengebiet von Graugläsern, für den ultravioletten Spektralbereich von dünnen Metallschichten (Metallfilmen durch Metallzerstäubung) auf Quarzplatten hergestellt. Es gibt Filter konstanter, gleichmäßiger Durchlässigkeit (Neutralfilter), mit kontinuierlich veränderlicher Durchlässigkeit, an welchen sich die Dicke der Metallschicht ändert (Graukeil) und mit stufenformig veränderlicher Durchlässigkeit [12] (Stufenfilter, Treppenfilter).

Vorteile : Bequeme Anwendung : die üblichen Spektrographen werden mit solchen Filtern ausgerüstet ; Freiheit von Intermittenz- und Schwarzschild-Effekten.

Nachteile : Die Durchlässigkeit der Filter muß in jeder Stufe genau bekannt sein, u. zw. bei jeder Analysenlinie, denn die Durchlässigkeit hängt von der Wellenlänge ab ; die Filterflächen müssen vollständig gleichmäßig und die Quarzplatten streng planparallel, bei Graukeilen hingegen muß die Veränderung der Durchlässigkeit – linear oder besser in logarithmischem Maße – gleichmäßig sein; die Filterflächen können sehr leicht mechanisch beschädigt werden.

---

[8] G. Hansen, *Z. Phys.* **29**, 356 (1924).

[9] W. Kinder, *Z. Instrumentalkunde*, **56**, 393 (1936).

[10] T. R. Merton, *Proc. Roy. Soc.*, **106**, 378 (1924).

[11] G. R. Harrison, *J. Amer. Opt. Soc.*, **19**, 267 (1929).

[12] H. Kaiser, *Spectrochim. Acta*, **3**, 518 (1949).

3. *Raster*

Wirkungsweise: Die Raster[13] (perforierte Platten, gitterartige Netze, Siebstoffe) vermindern die durchgehende Lichtmenge. Das Durchlässigkeitsverhältnis muß bekannt sein.

Vorteile: Wellenlängenunabhängige Durchlässigkeit; Intermittenz- und Schwarzschild-Effekte treten nicht auf*.

Nachteile: Es beansprucht ein speziales Lichtschwächungsgerät; bei Anwendung mehrerer nacheinander gelegter Raster muß die Strahlungsverminderung der verschiedenen Raster additiv sein; die Raster können in der zum Lichtweg senkrechten Ebene rotiert bzw. bewegt werden*.

4. *Rotierende Sektoren*

Wirkungsweise: Mit einer in den Strahlengang unmittelbar vor den Spalt gestellten rotierenden Scheibe beliebigen Sektorausschnittes kann die auf den Spalt gelangende Lichtmenge – kontinuierlich oder stufenweise – geändert werden.

Vorteile: Die Durchlässigkeit ist von der Wellenlänge unabhängig**, die rotierende Scheibe gleicht die eventuellen kleinen Ungleichmässigkeiten des Strahlenbündels aus.

Nachteile: Bei der Anwendung eines rotierenden Sektors, was ein speziales Gerät mit Motorantrieb erfordert, muß die Justierung mit großer Sorgfalt verwirklicht werden; es können leicht Fehler durch die Exzentrizität des Sektors vorkommen; zur Vermeidung des Auftretens des Intermittenz-Effektes[14] muß der Sektor mit einer großen Geschwindigkeit[1] gedreht werden***. Es soll erwähnt werden, daß diese Methode – obwohl sie hauptsächlich in Amerika weit verbreitet ist – noch einen anderen Nachteil aufweist, u. zw. infolge der Veränderung der Öffnung des Stufensektors wird die durchgehende Lichtmenge dadurch verändert, daß die Belichtungszeiten in den verschiedenen Stufen bei derselben Strahlungsintensität voneinander abweichen, was zur Folge hat, daß bei der auf diesem Wege aufgestellten Schwärzungskurve mit Auftreten des Schwarzschild-Effektes zu rechnen ist, was man aber mit geeigneter Wahl der Drehgeschwindigkeit des Sektors im allgemeinen vermeiden kann. Weitere Schwierigkeiten können infolge des stroboskopischen Effektes auftreten. Das Auftreten der beiden letzteren Effekte kann aber mit entsprechender Wahl der Drehgeschwindigkeit des rotierenden Sektors beseitigt werden.

---

* Im Falle eines rotierenden oder bewegten Rasters ist mit einem Intermittenzeffekt zu rechnen.

** Im Falle von Linsenfehlern bzw. von abweichenden Strahlungsausblenden kann es vorkommen, daß die Durchlässigkeit bei den verschiedenen Wellenlängen nicht ganz dieselben Werte aufweist.

*** Über eine sog. kritische Frequenz[15] und ein entsprechendes Unterbrechungsverhältnis – die von der Strahlungsintensität und Wellenlänge, sowie von den Emulsionseigenschaften abhängig sind[16] – tritt die Intermittenz in den meisten Fällen nicht auf. Bei einigen sog. Rapid-Platten hingegen kann keine kritische Drehgeschwindigkeit erreicht werden.[17]

[13] G. R. Harrison, *J. Amer. Opt. Soc.*, **18**, 492 (1929).

[14] J. Mika und T. Török, „Kémiai emissziós színképelemzés", Budapest, 1954.

[15] J. H. Webb, *J. Amer. Opt. Soc.*, **23**, 157, 316 (1933).

[16] B. O'Brien und V. L. Parks, *Phys. rev.*, **41**, 387 (1932).

[17] R. A. Sawyer und H. B. Vincent, *J. Amer. Opt. Soc.*, **33**, 185 (1943).

5. *Veränderung des Lichtweges*

Wirkungsweise : Die Strahlungsintensität an einer beliebigen Stelle des Strahlenganges (z. B. auf dem Spalt) ist dem Quadrat der Entfernung der Strahlungsquelle umgekehrt proportional. Durch Veränderung dieser Entfernung kann also die Lichtmenge variiert werden. [18] Durch Teilung des Strahlenganges kann auch das Lichtwegverhältnis und demzufolge das Intensitätsverhältnis verändert werden. [19]

Vorteile : Die Methode ist wellenlängenunabhängig ; die Änderung der Intensität bzw. des Intensitätsverhältnisses kann durch Messung des Abstandes der Strahlungsquelle von dem Spalte, bzw. der Entfernungsdifferenz zwischen den beiden Lichtwegen einfach ausgerechnet werden.

Nachteile : Die Lichtwege zwischen der möglichst punktförmigen Strahlungsquelle und dem Spektrographenspalt müssen sorgfältig justiert und gemessen werden : die optischen Flächen müssen symmetrisch sein.

6. *Veränderung der Spaltbreite*

Wirkungsweise : Im Falle kontinuierlicher Strahlung – im Gegenteil zu monochromatischen Strahlungen – ist die Linienintensität der Spaltbreite proportional. [20] Als Strahlungsquelle können Hochdruckxenonlampe, spezialer Glühfaden in Quarzbirne, zum sichtbaren Spektralgebiet eine einfache Glühlampe dienen.

Vorteile : Homogene Durchleuchtung : einfache Veränderung der Lichtmenge.

Nachteile : Die Spaltbreite muß genau eingestellt werden, ihre Messung kann zweckmäßig durch Anwendung der Interferenzerscheinung durchgeführt werden, [21] der Nullpunkt des Spektrographenspaltes muß sorgfältig justiert werden ; die Aufnahmen enthalten keine Linien, damit weichen die photographischen Bedingungen von den Umständen der

---

[18] L. S. Ornstein, *Proc. Roy. Soc.*, **37**, 337 (1925).

[19] T. Török, „Összehasonlító próbák nélküli mennyiségi színképelemzés fényképeszete", II, MTI, V. 59, Budapest, (1948.)

[20] L. S. Ornstein, W. J. H. Moll und H. C. Burger, „Objektive Spektralphotometrie", Vieweg, (1932).

[21] E. Preuss, *Spectrochim. Acta*, **4**, 212 (1950).

Analysenaufnahmen ab. Weitere Anforderungen : konstante Strahlungsintensität der Lichtquelle, sorgfältig eingehaltene konstante Belichtungszeit.

ZUSAMMENSTELLUNG DER DIE AUFSTELLUNG DER SCHWÄRZUNGSKURVE ERMÖGLICHENDEN VERSCHIEDENEN METHODEN

Die zur Aufstellung einer Schwärzungskurve geeigneten Methoden können in folgende Hauptgruppen geteilt werden.

A. *Aufnahmeserie zur Erzeugung verschiedener Lichtmengen durch Veränderung eines Parameters*

Diese Methoden benötigen zeitlich konstante Strahlungsquellen. Die Gruppierung kann an Hand der Gleichung (3) durchgeführt werden :

1. *Veränderung der Belichtungszeit* [22]

a) Durch Variieren der Belichtungszeit

b) durch Anwendung eines rotierenden Sektors

Es können sowohl kontinuierliche als auch — besser — Linienspektren erzeugende Strahlungsquellen verwendet werden. Wegen Auftreten des Schwarzschild-Effektes dürfen die so erhaltenen Schwärzungskurven — $S = f(t)$ — im allgemeinen nicht ohne weiteres verwendet werden.[1] Auf Grund der Gleichungen (2) und (3) ist nämlich

$$S = \gamma \cdot \log \frac{Q}{Q_E} = b + \gamma \cdot p . \log t, \tag{5}$$

wo $b = \gamma \,.\, \log I/Q_E$ ist, d.h. bei einer gegebenen Linie konstanter Intensität einen konstanten Wert aufweist. Die Steilheit der Schwärzungskurve entspricht also statt γ in diesem Falle dem Wert $p.\ \gamma$. Die kleine Abweichung kann in Betracht genommen werden, aber die Genauigkeit dieser Kompensation reicht nicht immer aus.

2. *Veränderung der Strahlungsintensität*

a) Durch Änderung der Strahlungstemperatur der Strahlungsquelle [22]

Die Strahlungsintensität hängt von der Strahlungstemperatur, letztere von der Heizspannung ab. Die spektrale Energieverteilung muß in Abhängigkeit von der Temperatur genau bekannt sein.

b) Durch Änderung der Entfernung zwischen dem Spalt und der Strahlungsquelle

Der Anspruch auf Verwendung konstanter und streng punktförmiger Strahlungsquellen sowie auf Vollkommenheit der optischen Flächen ist schwer zu erfüllen.

c) Durch Verwendung von Filtern

---

[22] R. A. Sawyer, „Experimental spectroscopy", Englewood Clifs, 1956.

3. *Veränderung der zu bestrahlenden Fläche*

a) Durch Änderung des wirksamen Querschnittes des Strahlungsbündels

I. Mit Blenden veränderlichen Durchmessers

II. Mit austauschbaren Rastern *

b) Durch Veränderung der Spaltbreite bei Verwendung von Strahlungsquellen spektralisch kontinuierlicher Strahlung [23]

B. *Eine einzige Aufnahme zur Erzeugung verschiedener Lichtmengen durch Verwendung strahlungsvermindernder Einrichtungen*

Vorteile: Zeitersparnis; die Strahlungsquelle muß nicht zeitlich konstant sein, was zur Folge hat, daß man die gewöhnlichen Anregungsmethoden (Funken bzw. Bögen) verwenden kann; die Belichtungszeit braucht nicht genau gemessen zu werden; besonders bedeutend ist, daß die Schwärzungskurve auf Grund der an der Analysenaufnahme, sogar selbst an den Analysenlinien gemessenen Schwärzungen aufgestellt werden kann.

Nachteile: Die Methode kann nur an Spektrographen mit stigmatischer Abbildung verwendet werden **; infolge der großen Spalthöhe entstehen lange Spektrallinien und so treten wegen der von den Analysenumständen wesentlich verschiedenen Bedingungen abweichende photographische Effekte auf; besonders das Auftreten des Eberhard-Effektes [25] kann bedeutende Fehler zur Folge haben; die große Spalthöhe ist auch vom optischen Gesichtspunkte nachteilig, denn die Durchstrahlung der verschiedenen Stufen wird nicht vollständig gleichmäßig sein, die Strahlen gelangen durch diese nicht zentrisch und so können unkontrollierbare Abweichungen von dem Nennwert der Filterkonstanten auftreten.

Gemäß der Wirkungsweise der verwendeten strahlungsvermindernden Vorrichtungen können zwei Gruppen unterschieden werden:

1. *Einrichtungen mit kontinuierlicher Strahlungsverringerung*
2. *Einrichtungen mit stufenweiser Strahlungsverringerung*

Im allgemeinen haben die Verfahren, die Spektrallinien kontinuierlich veränderlicher Schwärzungen ergeben, den Vorteil, daß zwischen den verwendeten Extremwerten Schwärzungsunterschiede beliebiger Größe gemessen werden können. Das hat aber auch den Nachteil, daß die Einstellung des Linienphotometerspaltes an der entsprechenden Stelle der Spektrallinie mit großer Sorgfalt erfolgen muß, überdies ist die Schwärzung des zu photometrierenden Linienteiles nicht gleichmäßig. Wenn der Spektrographenspalt stufenweise beleuchtet wird, so erhält man Spektrallinien mit entsprechend abweichenden Schwärzungen. Die verschiedenen Schwärzungsstufen sind gleichmäßig und können gut gemessen werden, aber die Zahl der Stufen und ihre Intensitätsverhältnisse sind durch die Zahl und Durchlässigkeit der Stufen der strahlungsverringernden Einrichtung begrenzt.

---

* Die Raster gehören in diese Gruppe, doch können sie auch als Übergang zwischen Blenden und Filtern aufgefaßt werden.

** Bei nicht stigmatischen Spektrographen muß die die Strahlungsmenge vermindernde Einrichtung unmittelbar vor die Spektralplatte (bzw. vor den Film) gesetzt werden. Rotierende Sektoren oder Blenden, ferner Keil- bzw. Stufenspalte können deshalb keine Verwendung finden, allein der sog. Neutralkeil bzw. mehrstufige Filter kann verwendet werden. Es soll erwähnt werden, daß bei Gitterspektrographen mit Rowland-Kreis-Anordnung — in diesem Falle entsteht das Spektrum in der Normale des Gitters — die strahlungsvermindernde Einrichtung in den Schnittpunkt der Strahlenrichtung Strahlungsquelle-Spalt-Gitter mit der Tangente des Rowland-Kreises, d. h. an der Stelle wo das Spektrum entsteht (also in der Ebene der Gitternormalen), gestellt werden kann. [24]

[23] E. Plško, „Vortrag an der III. Ungarischen Maschinenbauwoche", Budapest, 1964; E. Plško und M. Liška, *Acta Geol. Geograph. Univ. Comenianae*, **6**, 583 (1962).

[24] R. Frerichs, *Z. Phys.*, **36**, 524 (1926).

[25] G. Eberhard, *Publ. Astrophys. Obs., Potsdam*, **26** (1926).

a) Keil- bzw. Stufenspalt [26, 27]

Nachteile : Benutzung einer ein kontinuierliches Spektrum erzeugenden Strahlungsquelle und vollständig homogenes Strahlenbündel; präzise Messung der Stufenspaltbreite. Da der Spektrographenspalt ausgewechselt werden muß, wird diese Methode ganz selten verwendet.

b) Strahlungsvermindernde Einrichtung vor dem Spalte

I. Graukeil bzw. Stufenfilter

II. Rotierende Scheibe mit logaritmisch veränderlicher Öffnung [28] (mit einem sog. Spiralausschnitt), bzw. mit Abstufungen [29] (Stufensektor).

c) Keil- bzw. mehrstufige Blende

C. *Eine einzige Aufnahme zur Erzeugung verschiedener Lichtmengen durch Verwendung von Spektrallinien verschiedener Intensitäten*

Die Methoden der Verwendung geeigneter Spektrallinien verschiedener Intensitäten zur Aufstellung der Schwärzungskurve beanspruchen keine besondere Anlage, sie sind einfach und ziemlich rasch, nur nicht in allen Fällen verwendbar. Die Strahlungsquelle muß nicht zeitlich konstant sein, so können die gewöhnlichen Anregungsarten verwendet werden.

1. *Verwendung der Spektrallinien von bekannten absoluten Intensitäten* [30]

Selten sind die absoluten Intensitäten der aus der Strahlungsquelle stammenden Spektrallinien mit erforderlicher Genauigkeit bekannt. Wenn aber diese zur Verfügung stehen, kann die auf den Spektrographenspalt gelangte Strahlungsmenge bei gegebener Wellenlänge bei Kenntnis der Geometrie der Strahlungsquelle ausgerechnet werden.

2. *Verwendung von Multiplett-Linien* [31]

Die Kenntnis der absoluten Linienintensitäten ist zur Aufstellung der Schwärzungskurve nicht erforderlich. Nur bekannte Intensitätsverhältnisse müssen zur Verfügung stehen, das können z.B. auch Linien von

---

[26] C. Vierordt, *Pogg. Ann.*, **140**, 172 (1870).

[27] K. B. Thomson und O. S. Duffendack, *J. Amer. Opt. Soc.*, **23**, 101 (1933).

[28] G. R. Harrison, *J. Amer. Opt. Soc.*, **24**, 59 (1934).

[29] G. Scheibe und Neuhäusser, *Angew. Chem.*, **41**, 1218 (1928).

[30] L. S. Ornstein und M. Minnaert, *Z. Phys*, **43**, 404 (1927).

[31] G. R. Harrison, *J. Amer. Opt. Soc.*, **19**, 267 (1929).

verschiedenen, aber bekannten Intensitäten sein. Die Intensitätsverhältnisse der Multiplett-Linien sind im allgemeinen von den Anregungsbedingungen weitgehend unabhängig und sie sind entweder bekannt oder leicht zu bestimmen. Es ist nachteilig, daß – besonders bei linienarmen Elementen – die Zahl einerseits der Liniengruppen, andererseits der zu einer Gruppe gehörenden Linien nicht sehr groß ist. In vielen Fällen sind auch die Intensitätsunterschiede zwischen den Multiplett-Linien zu klein, oder ihre Intensitäten weichen von denen der Analysenlinien stark ab, oft liegen sie nicht in der Umgebung der Analysenlinien und es ist nachteilig, wenn die einzelnen Linien einer Multiplett-Serie zu weit voneinander liegen.

3. *Verwendung von invarianten Linien bekannten Intensitätsverhältnisses*[32]

Spektrallinien, die nahe aneinander liegen, ähnlichen Ursprung aufweisen, d.h. invariant sind und verschiedene Intensitäten haben, aber deren Intensitätsverhältnisse bekannt sind,[33] können anstatt Multiplett-Linien zur Aufstellung der Schwärzungskurve dienen. Es darf nicht außer acht gelassen werden, daß die Form der Schwärzungskurven auch von den gewählten Spektrallinien abhängig sein kann. Weiteren Nachteil verursacht der Umstand, daß die Steilheit der Schwärzungskurven selbst die benachbarter Linien bei Prismengeräten infolge der wesentlichen Verminderung der Dispersion gegen höhere Wellenlängen und der damit konform gehenden bedeutenden Zunahme des γ-Wertes eben in diesem Spektralgebiete beträchtliche Unterschiede aufweisen können.

D. *Die Kombination der Anwendung einer zweistufigen Einrichtung zur Verminderung der Strahlungsmenge durch die Veränderung eines Parameters*

Wenn die beiden angegebenen Grundprinzipien gleichzeitig verwendet werden, wenn also einerseits die Lichtmenge bei den einzelnen Aufnahmen der Serie verändert wird, anderseits auch innerhalb jeder Aufnahme Intensitäten in zwei Stufen erzeugt werden, können die Vorteile der beiden Hauptgruppen vereinigt werden. Im Falle von zweistufigen Aufnahmepaaren sind nämlich weder zeitlich konstante Strahlungsquellen, noch genaue Messungen der Belichtungszeiten notwendig, darüber hinaus können sogar die Analysenlinien des Spektrums des zu untersuchenden Materials zur Aufstellung der Schwärzungskurve verwendet werden. Infolge der Anregungs-, Belichtungs- und Entwicklungsbedingungen treten dabei keine störenden Wirkungen auf, wie z.B. photographische Effekte. Nur das Maß der Intensitätsabstufung (z.B. die Filterkonstante) muß für die Wellenlängen aller Analysenlinien genau bekannt sein.

---

[32] H. B. Vincent und R. A. Sawyer, *J. Appl. Phys.*, **8**, 163 (1937).

[33] A. N. Seidel, V. K. Prokofjew, S. M. Rajskij und E. Ja. Schneider, „Tablitsi spektralnikh linij", Moskau, 1962.

Die zwei Intensitätsstufen können durch Verwendung folgender Einrichtungen hergestellt werden:

1. Stufenblende
2. rotierender Sektor
3. Stufenfilter
4. Strahlengangunterschied

Bei der letzteren Methode legen zwei von der selben Strahlungsquelle ausgehende Strahlenbündel, die durch zwei Spiegel- und Prismensysteme geleitet werden abweichende Wege zurück, und damit verändert sich auch ihr Intensitätsverhältnis.[19]

Die Veränderung der Strahlungsmenge auf den verschiedenen Aufnahmen kann durch Anwendung folgender Möglichkeiten durchgeführt werden:

a) Verwendung von Spektrallinien verschiedener Wellenlängen.[34] Die notwendigen Schwärzungen können einer einzigen Aufnahme, zweckmäßig der Analysenaufnahme entnommen werden. Die relativen Intensitäten der verschiedenen Linien müssen nicht bekannt sein.

b) Verwendung von Proben verschiedener Konzentrationen.[19] Diese Methode ist sehr einfach, sie beansprucht keine besondere Einrichtung und ist besonders zu industriellen Serienanalysen ausgezeichnet anwendbar. Es werden nur die Schwärzungen der Analysenlinien in den Spektren der Proben, die die zu untersuchenden Elemente in abweichendem Maße enthalten — solche stehen bei der Routine-Analyse immer zur Verfügung —, an den beiden Stufen gemessen. Sogar die genauen Konzentrationen braucht man nicht zu kennen, doch ist es zweckmäßig, solche Proben zu wählen in welchen sich die Konzentrationen der Elemente ungefähr gemäß einer geometrischen Reihe verändern. Zu Einzelproben ist diese Methode nicht geeignet.

c) Veränderung der Belichtungszeit[35] Wegen ihrer Einfachheit ist diese Methode universal verwendbar.* In dem nächsten Teil wird gezeigt, daß das Auftreten des Schwarzschild-Effektes dadurch beseitigt wird, daß bei der Aufstellung der Schwärzungskurve anstatt der Schwärzungen immer die Schwärzungsunterschiede zwischen beiden Stufen aufgetragen werden.

BEWEIS FÜR DIE AUFSTELLUNG DER SCHWÄRZUNGSKURVE AUS SPEKTRALAUFNAHMEN, DIE DURCH VERÄNDERUNG DER BELICHTUNGSZEIT UND DURCH VERWENDUNG EINER ZWEISTUFIGEN STRAHLUNGSVERMINDERNDEN VORRICHTUNG HERGESTELLT WURDEN

Bei Verwendung einer zweistufigen strahlungsvermindernden Einrichtung (Filter, Blende, rotierender Sektor, bzw. Strahlengangunterschied) können die Spektren verschiedener Schwärzungen auch durch die in kleinem Maße abgestufte Veränderung der Belichtungszeiten hergestellt werden. Infolge des Schwarzschild-Effektes ist die Strahlungsmenge – wie es schon gezeigt wurde – keine lineare Funktion der Belichtungszeit, was zur Folge hat, daß eine zeitmaßstäbige Schwärzungskurve unmittelbar nicht zu verwenden ist. In einer einzigen Spektralaufnahme ist die Belichtungszeit natürlich auch in den beiden Stufen gleich. Da also in einer Aufnahme $t_1 = t_2$ ist, sind die Strahlungsmengen in den zwei Stufen auf Grund der Gleichung (3)

---

* Ein Zweistufenfilter wurde zur praktischen Aufstellung der Schwärzungskurven durch Veränderung der Belichtungszeit von T. Török schon vor vielen Jahren verwendet.

[34] G. H. Dieke und H. M. Crosswhite, *J. Amer. Opt. Soc.*, **33**, 425 (1943).

[35] K. Zimmer, Rozpr. Narod. Techn. Muzea, Praha, Řada fys. chem., **4**, 42 (1962).

$$Q_1 = I_1 \cdot t_1^p \text{ bzw. } Q_2 = I_2 \cdot t_1^p \qquad (6)$$

und die Differenz des Logarithmus der Strahlungsmenge :

$$\Delta \log Q = \log \frac{I_1}{I_2} \qquad (7)$$

ist dem Logarithmus des Intensitätsverhältnisses gleich, und zwar *unabhängig von der Belichtungszeit* [36]. Dieser Zusammenhang gilt selbstverständlich für alle Aufnahmen und für alle Wellenlängen. Berücksichtigt man die Gleichungen (2) und (7) so kann auf den geraden Abschnitt der Schwärzungskurve folgender Zusammenhang aufgeschrieben werden :

$$\Delta S = \gamma \cdot \Delta l \log Q = \gamma \cdot Y. \qquad (8)$$

Diese Methode eliminiert also den Einfluß des Schwarzschild-Effektes * und außer einer zweistufigen Einrichtung zur Verringerung der Strahlungsmenge (z.B. eines Zweistufenfilters, der zur Ausrüstung der Spektrographen gehört) ist keine weitere Hilfseinrichtung nötig.

PRAKTISCHE AUSFÜHRUNG DER AUFSTELLUNG DER SCHWÄRZUNGSKURVE

Im Falle der in den Hauptgruppen A, B und C angegebenen Methoden wird die Schwärzungskurve auf Grund der gemessenen Schwärzungen** so aufgestellt, daß auf die Abszisse der Logarithmus des der Strahlungsmenge proportionalen Wertes, auf die Ordinate hingegen die entsprechende Schwärzung aufgetragen und durch die Versuchspunkte eine Kurve gezogen wird.

Die einfachste praktische Durchführung der Aufstellung der Schwärzungskurve nach den in der Hauptgruppe D dargelegten Methoden soll an dem Beispiel des in dem vorausgehenden Abschnitt behandelten Verfahrens gezeigt werden.

Auf der Fotoplatte werden diejenige Schwärzungspaare** photometriert, deren Schwärzungen ungefähr zwischen 0,05 und 2,00 liegen. Die Aufnahmen sollen mit sich vermindernden Belichtungszeiten hergestellt, bzw. die photometrierten Wertepaare in eine Reihenfolge sich verringernder Schwärzungen geordnet werden.

---

* Es soll betont werden, dass ohne Verwendung einer entsprechenden Einrichtung, wie am einfachsten eines Zweitstufenfilters, Spektren, die durch Veränderung der Belichtungszeit erzeugt wurden, zur Aufstellung der Schwärzungskurve natürlich nicht geeignet sind.

** Im allgemeinen soll erwähnt werden, daß obzwar zur Aufstellung der Schwärzungskurve oft nur 5–6 Schwärzungen gemessen werden, zur zuverlässigen und genauen Konstruktion mindestens 15–20 Schwärzungswerte nötig sind. Diese können aber nicht mit mehrstufigen strahlungsverringernden Vorrichtungen in einer Aufnahme hergestellt werden.

[36] K. ZIMMER „Vortrag an der III. Ungarischen Maschinenbauwoche", Budapest, 1964.

Der lineare Abschnitt der Schwärzungskurve wird auf Grund des Mittelwertes der maximalen Schwärzungswerte konstruiert, d. h. bei den Linien, wo der Unterschied der in den zwei Stufen gemessenen Schwärzungen konstant ist.

Auf der Abszissenachse—an einer beliebigen Stelle—wird die der Filterkonstante entsprechende Strecke ΔY_m eingezeichnet. Es ist zweckmäßig, bei jeder Wellenlänge (Spektrallinie) den gleichen Maßstab zu benützen. Die in der ungeschwächten (S_c) bzw. in der geschwächten (S_b) Stufe gemessenen Schwärzungen werden an den Enden der Strecke ΔY_m errichteten Senkrechten aufgetragen, u. zw. möglichst mit einem solchen Wertepaar, dessen Schwärzungsunterschied eben dem Mittelwert der maximalen Schwärzungsunterschiede gleich ist. Die Endpunkte verbindende Gerade repräsentiert einen Teil des geraden Abschnittes der Schwärzungskurve.

Das nächste Schwärzungspaar soll so gewählt werden, daß der neue Wert S_a zwischen den vorher gewählten zwei Schwärzungen liegt. Dieser Wert wird von der Ordinate zuerst auf den schon vorhin ausgezogenen Teil der Schwärzungskurve und von dort auf die Abszisse projiziert. Von diesem Punkte auf der Abszisse wird die konstante Strecke ΔY_m nach links aufgetragen und auf die diesem Punkt errichtete Senkrechte wird der neue Wert S_b ein gezeichnet. Wenn diese Schwärzung schon dem gekrümmten, unterexponierten Abschnitt der Schwärzungskurve gehört, liegt der Wert S_b über der Verlängerung der vorherigen Geraden. Der dem neuen Wert entsprechende Punkt wird durch eine entsprechende gekrümmte Linie an den linearen Abschnitt der Schwärzungskurve gezogen.

Das Einzeichnen der weiteren Schwärzungspaare erfolgt auf gleiche Weise, die entsprechenden Werte S_a der Spektren von immer kürzerer Belichtungszeit werden auf dem schon aufgestellten Teil der Schwärzungskurve eingetragen und die Schwärzungskurve gegen die kleineren Schwärzungen wird auf die angegebene Weise erhalten.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 719–725 (1965,

ÜBER DIE RADIALE VERTEILUNG DER TEILCHENDICHTEN IM BOGENPLASMA

DAMJANA VUKANOVIĆ
Aus dem Institut für Physik, Beograd, Jugoslawien

Eingegangen am 23. Januar 1965

Die radiale Verteilung der Teilchendichten von Elementen mit verschiedenen Ionisierungsgraden im Plasma wurde in einem freibrennenden Lichtbogen unter den in der spektrochemischen Praxis üblichen Bedingungen beobachtet. Der Verlauf der radialen Verteilung im Plasma wurde betrachtet vom Standpunkt a) der Wahrscheinlichkeit, daß sich die Teilchen in einer Zone des Plasmas im neutralen bzw. ionisierten Zustand befinden und b) des Entmischungseffektes im Bogenplasma.

Die Untersuchung der räumlichen Verteilung der Teilchen im Bogenplasma ist von mehrfachem Interesse : vom Standpunkt der Spektrochemiker wegen der Folgerungen für die analytische Praxis, wie auch vom Standpunkt der Physiker, unter anderem auch bei der Bestimmung der Oszillatorenstärken. Die radiale Verteilung der Teilchendichten war deshalb der Gegenstand von Untersuchungen einer Reihe von Verfassern.

In Fortsetzung einer vorhergehenden Arbeit, [1] in der wir uns mit der Erörterung des Entmischungseffektes im Plasma eines, unter den in der spektrochemischen Praxis üblichen Bedingungen brennenden Lichtbogens befaßt haben, möchten wir in der vorliegenden Untersuchung die radialen Teilchendichten einer Reihe von Elementen betrachten, und zwar vom Standpunkt der Wahrscheinlichkeit, daß sich die Teilchen in den radialen Zonen des Plasmas im neutralen bzw. ionisierten Zustand befinden. Dazu wurde ein in der Luft frei brennender Gleichstrombogen von 110 V Spannung und 9 A Stromstärke verwendet. Es wurden Elektroden Elektrokarbon Topolcany benutzt. Die Becherelektrode wurde mit jeweils 10 mg einer Mischung von Kohlepulver und Oxyden oder Salzen einer Reihe von Elementen gefüllt. Der Gehalt einzelner Elemente in der Probe war von der Größenordnung 10^{-6} g für Be, Mg und Tl, 10^{-4} g für Zn, Sn und Li. Dazu wurde eine beträchtliche Menge Ca von 10^{-3} g hinzugefügt. Die Abbildung des Bogens quer auf den Spalt erfolgte durch

---

[*] Mitgeteilt auf der III. Konferenz für Spektroskopie. Bukarest, Dezember 1964.

[1] D. Vukanović, *Spectrochim. Acta* (im Druck)

ein Dove-Prisma. Der Querschnitt des Bogens in der Mitte des Elektrodenabstandes wurde beobachtet. Die radiale Verteilung der Strahlungsdichte wurde unter Anwendung der Abelschen Integralgleichung berechnet. Dazu wurden Tabellen des Physikalisch-Technischen Institutes in Berlin unter der Redaktion von Kümmel [2] angewandt. Auf Grund der derartig ermittelten Strahlungsdichten der einzelnen Bogenzonen wurde die radiale Verteilung der Temperatur und des Elektronendruckes berechnet. (Die Temperatur wurde aus dem Intensitätsverhältnis der Zinklinien 3076 Å und 3072 Å und der Elektronendruck aus dem Intensitätsverhältnis der Magnesiumlinien Mg II 2796 Å und Mg I 2852 Å berechnet). Mit Hilfe der radialen Verteilungen von Temperatur, Elektronendruck und Strahlungsdichten der zu untersuchenden Elemente konnten die Werte des Ionisierungsgrades in einzelnen Bogenzonen und die radiale Verteilung der gesamten Teilchendichten für jedes Element einzeln berechnet werden. Weiter wurde die relative radiale Dichte der ionisierten und neutralen Teilchen berechnet, oder genauer gesagt die Wahrscheinlichkeit, daß sich in einzelnen Bogenzonen eine Atomart im ionisierten, bzw. neutralen Zustand befindet.

ERGEBNISSE

Die radiale Verteilung der Temperatur ist von der Form wie sie auf Abbildung dargestellt ist. Der Verlauf der Temperaturverteilung zeigt in den inneren Bogenzonen einen annähernd konstanten Wert von etwa 6200°K.

Abbildung 2 zeigt den radialen Verlauf des Elektrodendruckes mit einem Maximum außerhalb der Bogenachse.

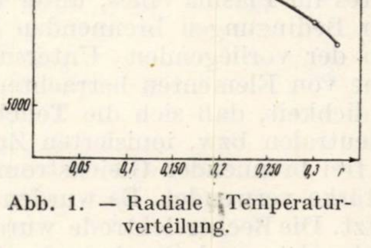


Abb. 1. — Radiale Temperaturverteilung.

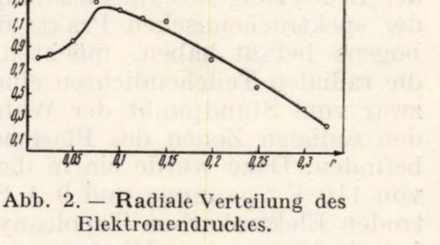


Abb. 2. — Radiale Verteilung des Elektronendruckes.

Die nächsten Abbildungen zeigen die relativen radialen Änderungen der Teilchendichten für eine Reihe von Elementen.

Abbildung 3 stellt die radiale Verteilung von Zn dar. Und zwar entspricht die Kurve 1 der gesamten Teilchendichte, die Kurve 2 der

---

[2] „Tabellen für die Lösung der Abelschen Integralgleichung'', Physikalisch-Technisches Institut Berlin, Akademie Verlag, Berlin, 1960.

Dichte der neutralen Zn-Atome und die Kurve 3 der Dichte der ionisierten Zn Atome. Es ist offensichtlich, daß Zn unter den angewandten Versuchsbedingungen überwiegend in neutralem Zustand im Plasma vorhanden ist. Der Anteil der neutralen Atome in der gesamten Teilchendichte ist nämlich viel größer als der Anteil der ionisierten Komponente. Das ist natürlich durch das hohe Ionisierungspotential von Zn (ca. 9,3 eV) und den entsprechend kleinen Ionisierungsgrad von etwa 0,1 leicht zu erklären. Die Kurven 2a und 3a rechts oben entsprechen den Kurven 2 und 3, sind aber auf eins normiert. Wir möchten darauf aufmerksam machen, daß bei allen anderen Elementen wie auch hier bei Zn die Kurve 2a oberhalb der Kurve 3a liegt, was eigentlich bedeutet, daß der Konzentrationsgradient bei ionisierten Atomen der zu untersuchenden Elemente größer ist als bei neutralen Teilchen. Diese Bemerkung ist in allen beobachteten Fällen gültig, unabhängig von der Atomsorte. Wir möchten gleichzeitig noch auf eine Tatsache aufmerksam machen. Der Verlauf der Kurve 1 zeigt bei allen Elementen ein Maximum in der Nähe der Bogenachse. In der Außenzone benehmen sich aber einzelne Elemente unterschiedlich. Wir sehen nämlich, daß die Teilchendichte von Zn in der Mantelzone ausgesprochen klein ist. Wir werden später noch darauf zurückkommen die Teilchendichte der Elemente in der Mantelzone untereinander zu vergleichen.

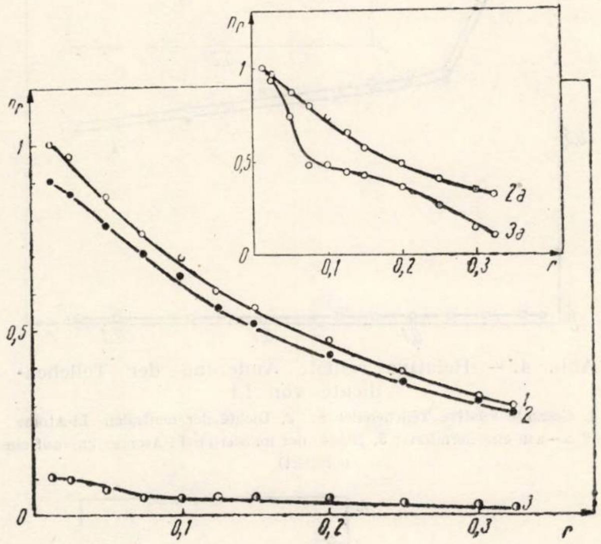


Abb. 3. — Relative radiale Änderung der Teilchendichte von Zn

1. Gesamte relative Teilchendichte; — *2.* Dichte der neutralen Zn-Atome (2a — auf eins normiert); — *3.* Dichte der ionisierten Zn-Atome (3 a — auf eins normiert).

Abbildung 4 stellt die radiale Teilchendichte von Li dar. Im Gegensatz zu Zn ist Li fast vollständig ionisiert. Die Kurve 3 nähert sich in

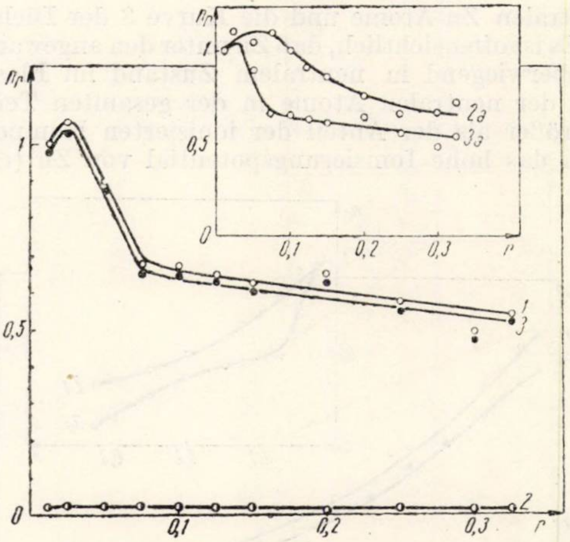


Abb. 4. — Relative radiale Änderung der Teilchendichte von Li

1, Gesamte relative Teilchendichte; *2*, Dichte der neutralen Li-Atome (2 a — auf eins normiert); *3*, Dichte der ionisierten Li-Atome (3a — auf eins normiert).

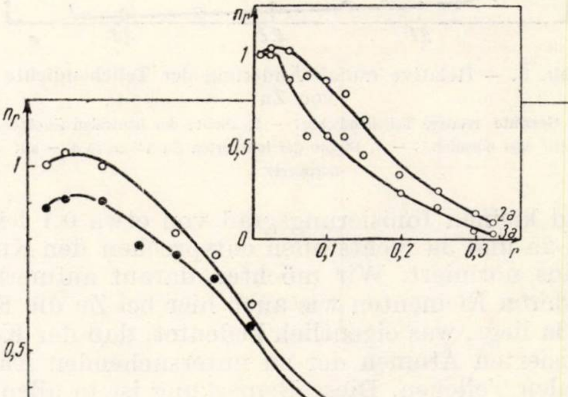


Abb. 5. — Relative radiale Änderung der Teilchendichte von Be

1, Gesamte relative Teilchendichte; *2*, Dichte der neutralen Be-Atome (2 a — auf eins normiert); *3*, Dichte der ionisierten Be-Atome (3a — auf eins normiert).

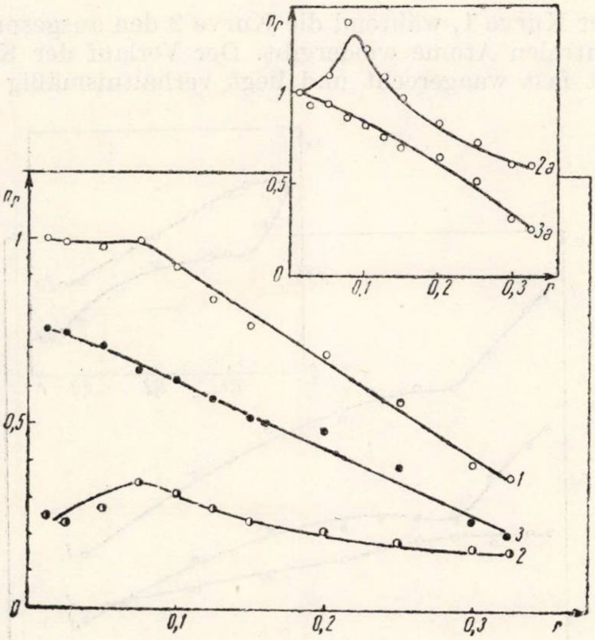


Abb. 6. – Relative radiale Änderung der Teilchendichte von Mg

1, Gesamte relative Teilchendichte ; *2*, Dichte der neutralen Mg-Atome (2 a – auf eins normiert) ; *3*, Dichte der ionisierten Mg-Atome (3 a – auf eins normiert).

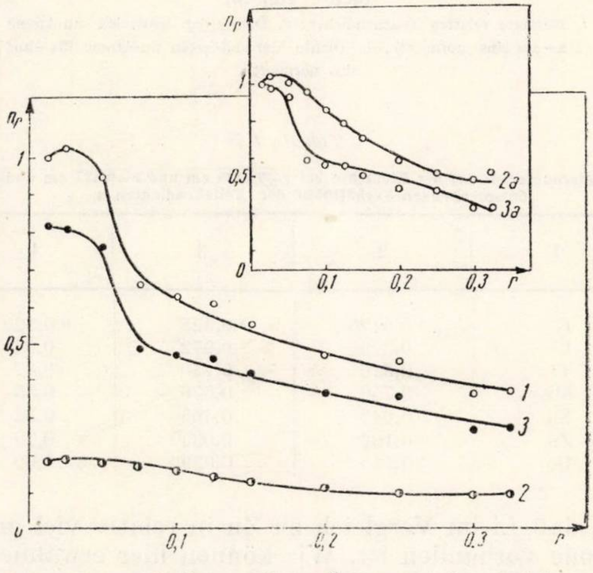


Abb. 7. – Relative radiale Änderung der Teilchendichte von Tl

1, Gesamte relative Teilchendichte ; *2*, Dichte der neutralen Tl-Atome (2 a – auf eins normiert) ; *3*, Dichte der ionisierten Tl-Atome (3 a – auf eins normiert).

diesem Fall der Kurve 1, während die Kurve 2 den ausgesprochen kleinen Anteil der neutralen Atome wiedergibt. Der Verlauf der Kurve 1 in der Mantelzone ist fast waagerecht und liegt verhältnismäßig hoch, woraus

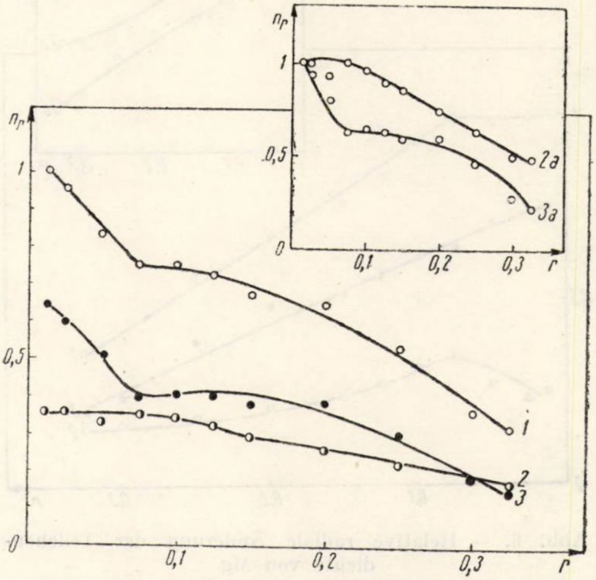


Abb. 8. – Relative radiale Änderung der Teilchendichte von Sn

1, Gesamte relative Teilchendichte; *2*, Dichte der neutralen Sn-Atome (2 a – auf eins normiert); *3*, Dichte der ionisierten Sn-Atome (3a – auf eins normiert).

Tabelle 1

Ionisierungsgrade (x) der Elemente bei $r=0{,}0125$ cm und $r=0{,}325$ cm und die entsprechenden Verhältnisse der Teilchendichten $n_{0,325}$

1	2	3	4
E	$x_{0,0125}$	$x_{0,325}$	$n_{0,325}$
Li	0,979	0,972	0,54
Tl	0,816	0,740	0,37
Mg	0,750	0,576	0,35
Sn	0,642	0,465	0,32
Zn	0,102	0,034	0,29
Be	0,115	0,039	0,09

zu ersehen ist, daß Li im Vergleich zu Zn in relativ viel größerer Menge in der Außenzone vorhanden ist. Wir können hier erwähnen, daß Li ein Ionisierungspotential von 5,4 eV hat und daß sein Ionisierungsgrad 0,97 beträgt.

Abbildung 5 zeigt die entsprechenden Kurven für Be. Hier gilt alles was schon für Zn gesagt wurde. Bei den weiter folgenden Elementen ist ein Übergang zwischen diesen extremen Fällen zu beobachten. Auf Abbildung 6 ist die Verteilung von Mg dargestellt. Hier kommen die Kurven 2 und 3 etwas näher zueinander.

Abbildung 7 zeigt die Teilchendichte von Tl und Abbildung 8 stellt die radiale Teilchendichte von Zinn dar. Der Ionisierungsgrad von Sn ist nahe an 0,5, so daß sich die Kurven 2 und 3 hier am meisten zueinander nähern.

Die Tabelle 1 zeigt die untersuchten Elemente in der Reihenfolge ihres Ionisierungsgrades. In der zweiten Spalte ist der Ionisierungsgrad in der Innenzone und in der dritten Spalte der Ionisierungsgrad in der Mantelzone angeführt. Die letzte Spalte zeigt die relative Teilchendichte in der Mantelzone. Hier ist der Unterschied zwischen den Elementen deutlich ausgeprägt. Um aber von einem Entmischungseffekt sprechen zu dürfen haben wir eine Abschätzung des Fehlers durchführen müssen. Eine eingehende Erörterung des Fehlers gab folgendes Ergebnis.

Die Elemente in der Tabelle 1 konnten in drei Gruppen geordnet werden. Zu der ersten Gruppe gehört Li, der zweiten können Tl, Mg, Sn und Zn zugeordnet werden und der dritten Be. Der Unterschied in $n_{0,325}$ zwischen den Elementen der zweiten Gruppe einerseits und Li bzw. Be anderseits ist zweifellos gesichert. Innerhalb der zweiten Gruppe kann der Unterschied zwischen Tl, Mg und Sn wie auch Sn und Zn nicht als statistisch bedeutungsvoll bezeichnet werden, dagegen aber liegt der Unterschied zwischen Mg und Zn außerhalb des Fehlerbereiches.

Die Zugabe eines leichtionisierbaren Elementes würde sich auf den Entmischungseffekt ungünstig auswirken, da dadurch das radiale Feld verringert und die Verweilzeit der als Spuren anwesenden Teilchen erhöht wird, wie das aus den Versuchen von Rajhbaum und Malyh [3] und Vukanović [4] folgt. Da bei unseren Versuchen trotz einer beträchtlichen Menge von leichtionisierbarem Ca ein Entmischungseffekt festzustellen war, können wir also eine allgemeine Folgerung ziehen, daß dieser Effekt wahrscheinlich im Plasma jedes Lichtbogens, der unter üblichen Bedingungen der spektrochemischen Anregung brennt, zu erwarten sei.

[3] J. D. Rajhbaum und V. D. **Malyh**, *Optika i spektroskopija*, **9**, 425, (1960); **10**, 524, (1961)

[4] V. Vukanović, „Emissionsspektroskopie", Akademie-Verlag, Berlin, 1964, S. 9.

Abbildung 5 zeigt die entsprechenden Kurven für Be. Hier gilt alles was schon für Zn gesagt wurde. Bei den weiter folgenden Elementen ist ein Übergang zwischen diesen extremen Fällen zu beobachten. Auf Abbildung 6 ist die Verteilung von Mg dargestellt. Hier kommen die Kurven 2 und 3 etwas näher aneinander.

Abbildung 7 zeigt die Teilchendichte von Ti und Abbildung 8 stellt die radiale Teilchendichte von Zinn dar. Der Ionisierungsgrad von Sn ist nahe an 0,5, so daß sich die Kurven 2 und 3 hier am [illegible] zueinander nähern.

Die Tabelle 1 zeigt die untersuchten Elemente in der Reihenfolge ihres Ionisierungsgrades. In der zweiten Spalte ist der Ionisierungsgrad in der Innenzone und in der dritten Spalte der Ionisierungsgrad in der Mantelzone angeführt. Die letzte Spalte zeigt die relative Teilchendichte in der Mantelzone. Hier ist der Unterschied zwischen den Elementen deutlich ausgeprägt. Um aber von einem Entmischungseffekt sprechen zu dürfen, hatten wir eine Abschätzung des Fehlers durchführen müssen. Eine eingehende Erörterung des Fehlers gab folgendes Ergebnis.

Die Elemente in der Tabelle 1 konnten in drei Gruppen geteilt werden. Zu der ersten Gruppe gehört Li, der zweiten können Ti, Mg, Sn und Be zugeordnet werden, und der dritten Zn. Der Unterschied in [illegible] zwischen den Elementen der zweiten Gruppe [illegible] und Li bzw. Zn anderseits ist zweifellos gesichert. Innerhalb der zweiten Gruppe kann der Unterschied zwischen Ti, Mg und Sn wie auch Be und Zn nicht als statistisch [illegible] bezeichnet werden, dagegen aber liegt der Unterschied zwischen Mg und Zn außerhalb des Fehlerbereiches.

Die Zugabe eines leichtionisierbaren Elementes würde sich auf den Entmischungseffekt ungünstig auswirken, da dadurch die radiale [illegible] verringert und die Verweilzeit der im System anwesenden Teilchen erhöht wird, wie das aus den Versuchen von [illegible] und [illegible][3] und [illegible][4] folgt. Da bei unseren Versuchen trotz einer beträchtlichen Menge von leichtionisierbarem Na ein Entmischungseffekt festzustellen war, können wir also eine allgemeine Folgerung ziehen, daß dieser Effekt wahrscheinlich im Plasma jedes Lichtbogens, der unter üblichen Bedingungen der spektrochemischen Anregung brennt, zu erwarten sei.

---

[3] J. D. Naumann und V. S. [illegible], Optika i spektroskopija, 8, 323, (1960), 10, 523, (1961).

[4] V. Vukanović, „Emissionsspektroskopie", Akademie-Verlag, Berlin, 1964, S. 9.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 727–732 (1965)

СПЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА, МЕДИ И ЦИНКА

ХРИСТИНА ПРЫВЧЕВА и ПАВЕЛ ГАНЕВ

Научно-исследовательский институт по черной металлургии — София, Болгария

Получена 4 декабря 1964 г.

Рекомендуется метод двукратного сжигания и фотометрирования проб. Метод применяется как контрольный для определения свинца, находящегося в трудно растворимом виде.

Содержание свинца, меди и цинка в кремиковской железной руде варьирует приблизительно в следующих границах: свинец — примерно от 0,1 до 1,8%; медь и цинк — от 0,02 до примерно 0,8%.

Применяемые химические методы анализа не отличаются особой быстротой определения, а кроме того, при низких содержаниях меди и цинка, применяемый полярографический метод определения не обеспечивает высокой точности.

Одновременное спектральное определение свинца, цинка и меди разработано именно с целью ускорить анализ, что играет существенную роль для нужд ежедневного производственного контроля.

Карел[1–3] разработал метод одновременного определения свинца, цинка и меди в полиметаллических сульфидных рудах. При этом методе применяется буфер из угольного порошка и сернокислого натрия, а в качестве внутреннего стандарта используются висмут и никель. Проба разрежается буфером в отношении 1:2 (один к двум) и для различных интервалов концентрации свинца используют различные линии. Относительная ошибка для свинца и цинка — 2,5% и 3,5%, а для меди — 10%.[4]

---

[1] А. Н. ЗАЙДЕЛЬ, В. К. ПРОКОФЬЕВ и С. М. РАЙСКИЙ, ,,Таблицы спектральных линии''. Москва, Ленинград, 1952.

[2] А. К. РУСАНОВ, Спектральный анализ руд и минералов.

[3] *Rudy*, **10**, *6*, 29–32 (1962).

[4] А. Б. ШАЕВИЧ, ,,Методы оценки точности спектрального анализа''. Металлургиздат, 1964.

ОПЫТНАЯ ЧАСТЬ

Предварительные опыты показали, что при силе тока 7,5 а при условиях дуги переменного тока и при применении угольного порошка в качестве буфера, свинец, цинк и медь испаряются почти одновременно, причем нет необходимости вносить какие-либо другие добавки. Наличие угольного порошка исключает возможность спекания пробы, улучшает режим горения и совсем устраняет разбрызгивание.

С целью исследования влияния валового состава пробы были использованы два набора эталонов. Было установлено, что если применять разрежение в отношении 1:5, то изменения основного состава пробы в довольно широких границах не оказывают влияния на градуировочный график.

Именно это отношение 1:5 (один к пяти) оказалось сравнительно наилучшим как по отношению к чувствительности, так и по отношению к воспроизводимости метода. При большем разрежении падает чувствительность по отношению к меди и цинку и их концентрации под 0,1 % не поддаются определению. При меньшем разряжении, вследствие разбрызгивания при горении, ухудшается воспроизводимость.

Другая возможность повышения чувствительности при определении меди — это применение большего разрежения порядка 1:10 — 1:15 и использование резонансных линий: Cu I 3273 и Cu I 3247 Å. При этом, однако, отпадает одновременное определение цинка, так как при этих условиях, при его наличной концентрации в руде, нет достаточно чувствительных линий.

При выискивании внутреннего стандарта мы остановились на висмуте. Этот элемент близок к свинцу, меди и цинку в отношении характера поступления в разряд дуги, потенциала ионизации и возбуждения, а также ввиду того, что его линия — Bi, I 2897,93 Å достаточна близка к выбранным нами линиям остальных элементов — Pb I 2873,32 Å; Cu I 2961,17 Å и Zn I 3282,33 Å.

При вышеустановленных оптимальных условиях улетучивание свинца, цинка, меди и висмута имеет вид, представленный на рис. 1.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТОВ И БУФЕРА

Ввиду того, что трудно подобрать естественные пробы с одновременным содержанием трех компонентов в подходящих и возрастающих количествах, нами были изготовлены эталоны на искусственной основе, в качестве которой служил осредненный состав кремиковской руды и кремиковского железного концентрата. Содержание основных компонентов в основе: окись железа (Fe_2O_3)— 50 %; сульфат бария ($BaSO_4$) — 20 %; двуокись кремния (SiO_2) — 10 %; двуокись марганца (MnO_2) — 10 %; глинозем (Al_2O_3) — 5 %; окись кальция (CaO) — 5 %. Свинец, медь и цинк вводились в виде окисей, содержание которых варьировало от 0,05 до 2 % для свинца и от 0,02 до 0,8 % для меди и цинка.

Смешение эталонов производилось в агатовой ступке, причем каждый из них растирали в продолжение 2—3 часов. После этого смесь высушивали и взвешивали количество, необходимое для изготовления следующего эталона.

Буфер изготовляют из угольного порошка, в который втирают до полной гомогенизации 0,3 % Bi_2O_3.

Полученные стандартные градуировочные графики даны на рис. 2 и 3.

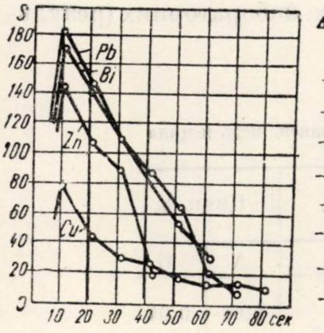


Рис. 1.—Кривые испарения свинца, меди и цинка в кремиковской руде.

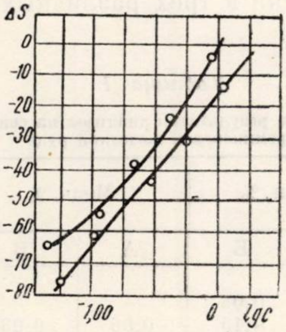


Рис. 2. — Градуировочный график свинца и цинка.

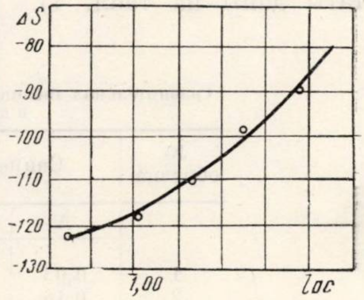


Рис. 3. — Градуировочный график меди.

РАБОЧИЕ УСЛОВИЯ

Главные условия при работе с кварцевым спектрографом средней дисперсии — Цейсс, являются следующими:

ширина щели — 0,011 мм;
диафрагма — 3,2 мм;
электроды: нижний — с размерами кратера 3,5 × 4 мм
верхний — заточенный на конус;
расстояние между электродами — 2 мм;
экспонирование — 60 секунд;
пластинки — Агфа блау ультрахарт.

Проявитель — метол-гидрогиноновый; время проявления — 4 минуты.

Режим горения — дуга переменного тока при 18°С с силой 7,5 А.

Спектральные пары линии:

свинец — Pb I 2873,32 Å — Bi I 2897,98 Å
медь — Cu I $\left\{\begin{array}{l}2961,17\ ''\\ 2441,64\end{array}\right.$ — Bi I 2897,98 "
цинк — Zn I 3282,33 " — Bi I 2897,98 "

Фотометрирование — на скором фотометре Цейсс. Ширина щели 0,22 мм. Градуировочные графики строят в координатах ΔS/lg C.

ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ И ПРАВИЛЬНОСТЬ МЕТОДА

Для оценки воспроизводимости и правильности результатов анализов, а также с целью установления наиболее значительных источников случайных ошибок, была подобрана и обработана серия из девяти проб кремиковской руды. По предварительно уточненной схеме пробы были проанализированы спектрально по предложенному методу, причем на каждой пластинке были засняты по два спектра от каждой пробы. Число исполнителей — трое. Пластинки — от одной и из различных партий. Пластинки фотометрировались на трех различных фотометрах.

Кроме гого, содержания свинца, меди и цинка в этих пробах были определены полярографически в трех различных лабораториях (результаты даны на табл. 1).

Таблица 1

Сравнительная таблица результатов анализов на свинец, медь и цинк в кремиковской железной руде

№ образца	Свинец, %		Медь, %		Цинк, %	
	А	Б	А	Б	А	Б
1	0,03	0,03			0,04	0,04
2	0,16	0,15	0,06	0,08		
3	0,17	0,15	0,08	0,07		
4	0,25	0,23	0,12	0,13		
5	0,67	0,68	0,08	0,09	0,05	0,04
6	0,95	0,94	0,20	0,20	0,12	0,13
7	0,76	0,80	0,10	0,11	0,06	0,05
8	1,00	1,00	0,10	0,09	0,14	0,15
9	0,58	0,56	0,20	0,20		

А. Полярографические определения – среднее из значений, полученных в трех лабораториях.

Б. Спектральные определения – среднее из двух определений полученных в одной лаборатории.

Результаты анализов подверглись статистической обработке с целью получить возможность обнаружения главнейших источников ошибок:

а) ошибки, порожденной нестабильными условиями возбуждения спектров;

б) ошибки, проистекающей из нестандартных свойств и условий обработки фотопластинок;

в) ошибки, порожденной нестабильными условиями фотометрирования и отсчитывания по градуировочным кривым.

Изложение методов статистической обработки выходит за рамки настоящей статьи.

Было вычислено также стандартное отклонение метода, найденное по параллельным результатам при одном исполнителе, а также стандартное отклонение метода по результатам при различных исполнителях и путем вариаций некоторых условий.

Все расчеты проводились на свинце и меди, так как результаты на цинке сходны с расчетами на меди.

Так например, для свинца в интервале содержания от 1,00 до 1,50% получено стандартное отклонение (при сравнении) $S_{\text{сравн.}}$—0,060%, тогда как ошибка при фотометрировании и отсчитывании равна 0,040%. Смена фотометров и варьирование фотопластинок не повысило особенно эту ошибку.

Для того же интервала стандартное отклонение (при повторении) $S_{\text{повт.}}$ — 0,034%.

Отклонение $\frac{S_{\text{сравн.}}}{S_{\text{повт.}}} = \frac{0{,}060}{0{,}034} = 1{,}75 < 2$ показывает, что систематическая ошибка при применениях описываемого метода находится в пределах допустимого.

Сравнительные результаты стандартного отклонения при повторении спектрального и полярографического методов (для некоторых интервалов содержаний) даны ниже:

Компонент	Интервал содержаний в %	Стандартное отклонение	
		поляр - ски	спектрально
медь	до 0,10	0,006	0,012
	0,10—0,20	0,010	0,014
свинец	0,10—0,50	0,012	0,0145

Статистическая проверка путем сравнения двух стандартных отклонений при помощи F—критерия $\left(F = \frac{S_1^2}{S_2^2}\right)$, показала, что при содержании меди до 0,10%

$$F_1 = \frac{144}{36} = 4{,}00 > 2{,}60 \text{ при достоверной вероятности } 95\%$$

$$3{,}78 \quad \text{"} \qquad \text{"} \qquad \text{"} \qquad 99\%$$

а для остальных двух случаев $F = 1{,}96$ и $1{,}45$, т.е. стоимость их меньше табличных.

Крайние результаты статистической обработки представлены на табл. 2.

ВЫВОДЫ

Статистическая обработка результатов дала возможность сделать следующие выводы:

1. Вопреки ожиданиям, ошибка, получаемая от нестабильности условий возбуждения спектров является довольно небольшой: приблизительно 10—20% от общей ошибки.

2. Ошибка, проистекающая из нестандартных свойств и условий обработки фотопластинок, а также и из химической неоднородности проб, имеет порядок от 15 до 30% от общей ошибки.

3. Наибольшей является ошибка, порожденная нестабильными условиями фотометрирования и отсчитыванием по градуировочному графику: порядок ее — около 60—80% от общей ошибки.

4. На основании проведенных сравнений между стандартными отклонениями S, полученными при полярографическом и спектральном методах, при помощи F-критерия, было доказано, что при содержании меди до 0,1% спектральный метод показывает воспроизводимость

Таблица 2

Крайний результат статистической обработки результатов анализов на свинец и медь спектральным методом

Достоверная вероятность 95%; множитель $t(P, n) = 2{,}06$ (при $n = 25$) $\Delta x' = t, s$ (для единичных результатов) $\Delta x'' = \frac{t.s}{\sqrt{2}}$ (для двух средних результатов)

Определяемый компонент	Интервал содержаний в %	Стандартное отклонение		Допустимые отклонения		Утвержденные внутрилабораторные допустимые отклонения [1]	
		при повторении	при сравнении	между параллельными результатами	между двумя лаборантами	при одном лаборанте	между двумя лаборантами
свинец	0,20—0,50	0,0145	0,020	0,03	0,04	0,04	0,06
	0,50—1,00			0,05*	0,07*	0,06	0,08
	1,00—1,50	0,034	0,060	0,07	0,09	0,08	0,10
медь	до 0,10	0,12	0,017	0,025	0,25		
	0,10—0,20	0,14	0,028	0,030	0,04	0,03	0,04
	0,20—0,50			0,04*	0,06*	0,04	0,06

* получено путем интер- или экстраполяции

[1] для сравнения.

худшую, чем при полярографическом методе. Лучшая же воспроизводимость при полярографическом методе для интервала содержаний меди от 0,10 до 0,20% должна считаться случайной.

5. Из табл. 2, на которой даны допустимые отклонения Δx, видно, что при принятой доверительной вероятности 95%, величины, найденные опытным путем, близки к границам допустимых отклонений, утвержденных как внутренне лабораторные (для полярографического метода).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании вышеизложенного следует рекомендовать двукратное сжигание проб (по возможности на двух пластинках, из-за меди), а также и двукратное фотометрирование. Для отсчета кривой используют средние стоимости.

Предложенный метод с успехом применяется в Научно-исследовательском институте по черной металлургии в Софии. Его также применяют в качестве контрольного метода для определения свинца, являющегося в трудно растворимом виде в пробах агломерата и пр.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 733–739 (1965)

SPECTROGRAPHIC ANALYSIS OF MOLYBDENUM USING A DISCHARGE TUBE WITH A HOLLOW CATHODE*

J. S. MATIĆ and D. S. PEŠIĆ

Institute of Nuclear Sciences "Boris Kidrich", Belgrade, Yugoslavia

Received February 16, 1965

The spectrographic analysis method of high purity molybdenum using a discharge tube with a hollow cathode has been described. The graphite cathode and helium carrier gas were applied for the determination of 11 elements usually present in molybdenum and molybdenum oxide. The limits of detection are found in the range of 10^{-4}—10^{-5} per cent. Operating characteristics of the source unit and results of the analysis are discussed.

INTRODUCTION

Molybdenum belongs to a group of elements which have very wide applications in present-day science and technology. Parallel with its use, demands concerning its purity are growing fast. Because of the great influence of trace elements in its physical, mechanical and technological behaviours, contents of these impurities should be in the range of $n \times 10^{-3}$ per cent, and some of them such as Cd, Bi, Sb, Sn and Pb still lower.

Owing to well known advantages, the spectrochemical methods have been frequently used for the determination of impurities in pure metals and their compounds. Up to now, direct methods have been used for the analysis,[1,2] as well as those with previous pre-concentration.[3-7]

---

[*] Paper read at the 3rd Conference on Spectroscopy, held in Bucharest, December 1964.

[1] V. A. Agafonova, L. D. Bednaia, I. I. Bochkareva, V. G. Vites, N. M. Gegechkori, O. A. Dyatlova and Z. A. Efimova, Materialy X vsesoyuznovo soveshchanya po spectroscopy, II, Izd. L'vovskovo universiteta, L'vov, 1958, 44.

[2] R. Dyck, T. J. Veleker, *Anal. Chem.*, **31**, 1640 (1959).

[3] O. F. Degtiareva and M. F. Ostrovskaia, *Zavodskaia lab.*, **30**, 174 (1964).

[4] V. G. Shcherbacov, N. P. Aninkeva, A. Ya. Ignatova and T. Z. Magala, *R. Zh. Khim.*, 4D, 149 (1962).

[5] N. P. Aninkeva, *R. Zh. Khim.*, 1D, 162 (1961).

[6] E. E. Weinstein, Ju. I. Beliaev and M. V. Ahmanova *Tr. komis. po analit. Khim. SSSR*, **12**, 236 (1960).

[7] A. G. Karabash, Z. N. Samsonova, N. I. Smirnova-Averina and Sh. I. Peizulaev, *Tr. komis, po analit. Khim., AN SSSR*, **12**, 255 (1960)

Since molybdenum, like other refractory metals, has a very complex spectrum which is the main difficulty in direct spectrochemical analysis of metal and oxide, most papers have described the methods using the separation of impurities from matrix. These methods provide for higher sensitivity (table 1) and the possibility of using spectrographs with smaller dispersion. According to the technique applied these methods may be divided into two groups : one of them[3-6] uses physical pre-concentration by evaporating impurities from metal or oxide base in a small high-temperature furnace, and the other group[7] uses chemical separation of the impurities.

Table 1

Sensitivities for impurities in molybdenum (% to Mo)

Element	wave length Å	Direct spectrochem. methods		Concentration methods	
		d.c. Arc[2]	Discharge tube *	Ether extraction[7]	Evaporation in h. t. furnace[3]
Cd	II2265.02				1×10^{-4}
	I 2288.02		1×10^{-4}		
Mn	II2576.10	1×10^{-4}	1×10^{-5}	4×10^{-6}	3×10^{-6}
Sb	I 2598.06		3×10^{-4}		3×10^{-4}
Fe	I 2483.27	5×10^{-4}			
	II2599.39		1×10^{-4}		
	I 2599.57				3×10^{-5}
Mg	II2790.79				1×10^{-5}
	II2795.53	1×10^{-4}	1×10^{-4}	5×10^{-5}	
Pb	I 2833.06	9×10^{-4}	1×10^{-5}	1×10^{-5}	
	I 4057.83				2×10^{-4}
Sn	I 2839.99	8×10^{-4}			1×10^{-4}
	I 3175.04		1×10^{-4}		
Ni	I 3002.49	6×10^{-4}			
	I 3050.82			1×10^{-4}	
	I 3414.76		1×10^{-4}		3×10^{-4}
Bi	I 3067.71		1×10^{-4}	1×10^{-4}	3×10^{-4}
Al	I 3082.15		1×10^{-3}	4×10^{-5}	
	I 3092.71				3×10^{-4}
	I 3944.03	5×10^{-4}			
Cu	I 3273.96	1×10^{-4}	1×10^{-5}	4×10^{-6}	3×10^{-5}

* this paper

The successful use of the discharge tube with a hollow cathode for analysing very different materials, including refractory metals, and the data in the literature[8-10] on the advantages of this source in comparison with classical sources concerning the sensitivity in determining a great number of elements, point to the possibility of using also this source for the analysis of molybdenum too.

---

[8] S. L. Mandelshtam and V. V. Nedler, *Optika i Spektroskopija*, **10**, 390 (1961).

[9] L. V. Lipis, *Uspekhi fiz. Nauk.*, **68**, 71 (1959).

[10] Iu. I. Korovin, *Zhur. analit. Khim.*, **16**, 494 (1961).

In this short paper we are describing the method of direct determination of impurities in high-purity molybdenum and molybdenum oxide using the discharge tube with a hollow cathode as source.

EXPERIMENTAL

1. *The gas circulation system*

In order to maintain the discarge in the discharge tube, helium was used as carrier gas. The system used for the purification of the carrier gas (fig. 1*a*) is a modification of that given by Tolansky.[11] It is a Pyrex glass apparatus. Vacuum in the system, and later the circulation of the carrier gas, is produced by two stage mercury diffusion pumps backed by an ordinary rotary pump. The main components of the system are : a purification trap with activated charcoal immersed in liquid air, a ionisation gauge for pressure measurement before filling the rare gas, an oil (Apiezon) gauge for measurements during the work and a reservoir for helium. The liquid air cooled traps are provided for the condensation of mercury vapours passing opposite to the direction of the gas stream from the diffusion pump.

The system is very efficient for removing N_2, O_2, CO_2 and water vapour from helium.

Figure 1*b* shows the discharge tube. The tube is very similar to that used by Korovin and Lipis.[12] The body of the tube is made of Pyrex glass. One side of it ends in a standard B50 joint with soldered tungsten wire as cathode holder. On the front side of the tube the surface is perfectly flat and smooth. The same has been done with the quartz window holder, so that a vacuum tight seal can be made. The whole tube is cooled by running water.

The cathode (fig. 1*c*) is made of spectrographically pure graphite whose dimensions are given in the figure. It was found during the preliminary experiments that the cathode which is open on both sides gives very stable discharge, contrary to what frequently occurs if a cathode completely closed on one side is used.

A characteristic brilliant discharge concentrated within a cathode space was obtained when a d. c. potential of 1400 volts was applied.

2. *Photography of the spectrum*

The experimental conditions were selected so as to give a stable discharge and maximum sensitivity. It was found during the preliminary experiments, similar to other authors, that a vacuum of 10^{-3} mm mercury, before filling with the carrier gas, is satisfactory for successful work. The working helium pressure was 6 mm Hg. The exposure time was 10 minutes for Mg, Sn, Pb, Bi, Ni, Al and Cu and 15 minutes for Mn, Sb, Fe and Cd. The optimum current was 500 mA. For the second group of elements pre-exposure time was 5 minutes with the current of 200 mA. Even if during the discharge a smaller part of the cadmium is lost, this pre-exposure time is necessary in order to purify the carrier gas containing impurities which produce strong CO^+ bands. These bands represent the main difficulties, especially in the region between 2200 and 2500 Å. The spectrum was taken with a Hilger large quartz and glass instrument.

---

[11] S. TOLANSKI, "Spektroskopija vysokoi razreschayushchei sily". Izd. inostr. lit., Moscow. 1955.

[12] YU. I. KOROVIN and L. V. LIPIS, Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, **28**, 604 (1958) United Nations, Geneva, 1958.

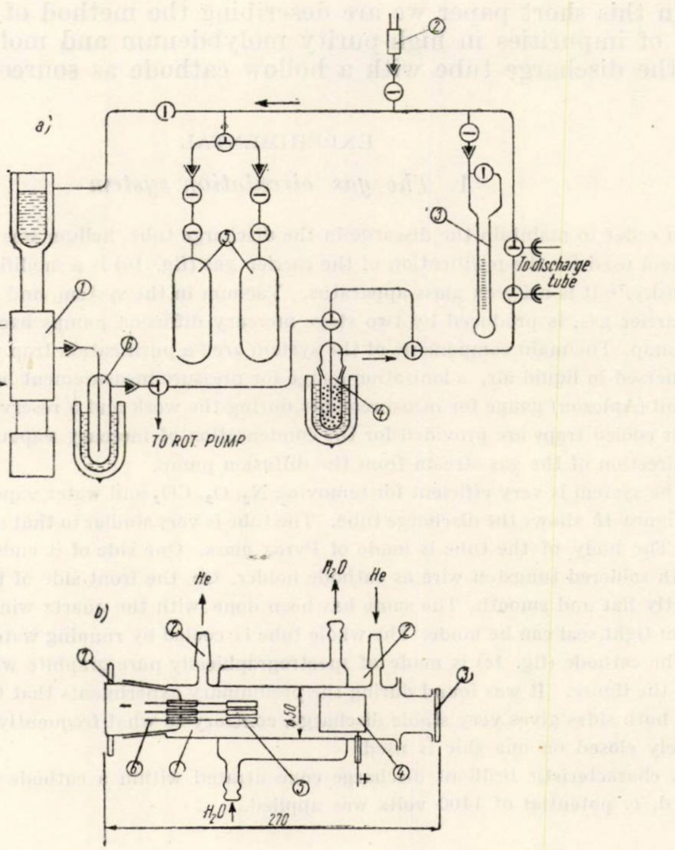

a)
①
②
③
④
⑤
⑥
H_2O
H_2O
TO ROT PUMP
To discharge tube
b)
He
H_2O
He
①
②
③
④
⑤
⑥
⑦
H_2O
270
c)
15
18
20
①

Fig. 1. — *a*, Gas circulating system.

1 — Mercury diffusion pump; 2 — ionisation gauge; 3 — oil gauge; 4 — trap with charcoal; 5 — reservoir for helium; 6 — air-cooled trap.

b, Discharge tube.

1 — Pyrex tube; 2 — standard B14 joints; 3 — quartz window; 4 — aluminium anode; 5 — graphite cathode; 6 — tungsten electrical connection; 7 — standard B50 joint.

c, Graphite cathode.

1 — analysed sample.

RESULTS

1. *Appearance of the spectrum*

The spectrum obtained with our source consists of molybdenum, helium, mercury and impurity elements lines and of molecular gases bands.

The molybdenum spectrum in the range of 2200 and 3500 Å consists only of 130 lines, which is approximately ten times smaller than in ordinary arc excitation. The small number of lines in the spectrum of molybdenum originates in the low temperature of the source, and in the refractory molybdenum carbide and metallic molybdenum formed, which was proved by Debay-Scherer X-ray patterns. The spectra differ in the intensity of the background. While the spectrum of the molybdenum arc shows heavy background due mainly to a great number of weak molybdenum lines, the spectrum in discharge tube is almost free of background.

The spectrum of the elements, present as impurities, mostly consists of intense spark and arc lines, usually ultimate lines. The helium spectrum shows the most intense neutral line and an ionised atom line. The mercury line at 2536.5 Å is present in all spectra even if during the operation three liquid air cooled traps are used between the discharge tube and the diffusion pump.

The intensity of the band spectra of molecular gases depends very much on the efficiency of the system for the purification of the carrier gas. Usually these spectra consist only of a few most intensive bands of N_2^+, CO^+ and OH molecules. All these species, as well-known ones occur readily in the discharge tube at low pressure. The spectrum of N_2^+ belongs to the second positive system (3159, 3371, 3576 Å). Recorded bands of CO^+ molecule belong to the first negative system (2299, 2325, 2419, 2445, 2474). From the spectrum of OH radical only the most intensive band at 3063 Å was recorded. It should be noted that we were not able to detect any bands belonging to molybdenum compounds, even if molybdenum oxide bands can be expected.

2. *Quantitative analysis*

Preparation of standards and samples. Standards are prepared by dissolving spectroscopic pure molybdenum in aqua regia. By adding aliquots of chloride and nitrate solutions of impurities, a series of standards are made to cover the concentration ranges listed in table 2. The solutions are dried by evaporation in a platinum dish, and ignited at 600° in order to obtain the oxides. A mixture of one part of dry powder of oxides and one part of graphite powder make up the samples for analysis. The standards and samples are shaped like pellets (4.5 mm diameter). The pellets were obtained by pressing 60 mg of the mixture in a briquetting press at 3.5 t/cm² pressure.

Table 2

Analytical lines for impurities and concentration range

Element	Wave length, Å	Concentration range, per cent	Element	Wave length, Å	Concentration range, per cent
Cadmium	Cd 2288.02	$1\times10^{-4}-1\times10^{-2}$	Tin	Sn 2839.99	$1\times10^{-4}-1\times10^{-2}$
Manganese	Mn 2576.10	$1\times10^{-5}-1\times10^{-3}$	Bismuth	Bi 3067.71	$1\times10^{-4}-1\times10^{-2}$
Antimony	Sb 2598.06	$3\times10^{-4}-1\times10^{-2}$	Aluminium	Al 3082.15	$1\times10^{-3}-1\times10^{-2}$
Iron	Fe 2599.39	$1\times10^{-4}-1\times10^{-2}$	Copper	Cu 3247.54	$1\times10^{-5}-1\times10^{-3}$
Magnesium	Mg 2795.53	$1\times10^{-4}-1\times10^{-2}$	Nickel	Ni 3414.76	$1\times10^{-4}-1\times10^{-2}$
Lead	Pb 2833.06	$1\times10^{-5}-1\times10^{-2}$			

According to the experimental conditions described above, spectra were taken of a series of standards of molybdenum oxide plus impurities. The stability of the source and the constant background made it possible to give the working curves for the investigated elements in the system of $\log \frac{I_{L+B}-I_B}{I_B}$, $\log C$. A few working curves are shown in figure 2. Table 2 shows the analytical lines, and the corresponding concentration range in which elements can be determined.

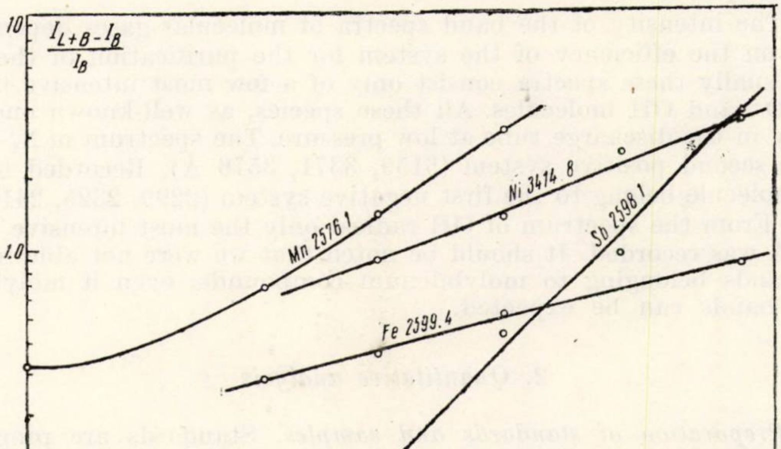


Fig. 2. — Typical working curves for the determination of impurities in molybdenum oxide.

Precision of this method, as expressed by coefficient of variation, ranges from 8 to 15% at concentrations of the elements in the range of 3×10^{-3} to 3×10^{-4} per cent.

CONCLUSION

The results obtained show that the discharge tube with a hollow cathode may be successfully applied for the determination of impurities in high-purity molybdenum and its oxide. The sensitivity of the method described is the same or better than that obtained with the methods using physical or chemical pre-concentration.

From these results and those previously obtained by other authors it can be expected that this source may also be applied efficiently for the analysis of other refractory metals with high sensitivity.

Revue Roumaine de Chimie **10**, 741–744 (1965)

SUR LE DOSAGE SPECTRAL DE FAIBLES CONCENTRATIONS DE RUBIDIUM ET DE CÉSIUM DANS DES ROCHES, DES MINÉRAUX ET DES EAUX NATURELLES*

E. PENTCHÉVA et TZ. STOÏANOVA

Institut de Géologie de l'Académie Bulgare des Sciences, Sofia 13, Bulgarie

Reçu le 4 décembre 1964

On propose une méthode spectrale pour le dosage de faibles concentrations de rubidium et de césium. Pour isoler ces éléments, on a utilisé le tétraphénylborate de sodium qui donne avec le rubidium et le césium des ions complexes insolubles.

On trouve le rubidium et le césium à l'état dispersé en association avec le potassium dans des roches, des minéraux et des eaux naturelles très souvent en concentrations ne dépassant pas $10^{-3}\%$. Le dosage de ces éléments même dans des quantités de cet ordre présente une importance particulière pour les problèmes génétiques de la géochimie, de la pétrologie et de l'hydrogéochimie. Les méthodes spectrales ou celles de la photométrie de flamme qu'on applique en général pour le dosage des éléments rares alcalins ne peuvent pas être employées dans notre cas sans un enrichissement chimique préalable et sans une mise au point des conditions de l'analyse du concentré pour atteindre une sensibilité maximale tout en obtenant une précision satisfaisante.

Nous proposons une méthode spectrale pour le dosage de faibles concentrations de rubidium et de césium, qui prévoit d'abord une isolation au moyen de tétraphénylborate de sodium. On réalise ainsi un enrichissement de centaines de fois. Nous prenons pour point de départ la propriété connue du potassium, du rubidium et du césium de former avec les ions complexes du tétraphénylborate des composés insolubles[1,2] d'une composition stœchiométrique bien définie[3] et possédant aussi des facteurs analytiques relativement peu élevés. En ce qui concerne l'analyse spectrale proprement dite du concentré, les méthodes connues [4-9] ne correspondaient pas à nos exigences. Aucune des techniques citées n'assure de sensibilité satisfaisante ; il faut en outre tenir compte du fait que dans ces cas on ne fait pas appel aux raies les plus sensibles dans la région infrarouge du spectre, mais à celles des régions visible et ultraviolette. Nos recherches ont montré que les conditions les plus convenables sont : excitation anodique à l'arc de courant continu, utilisation d'un tampon adéquat et des raies de la région infrarouge ; pour le rubidium – 7800,22 Å et 7947,60 Å ; pour le césium – 8521,11 Å et 8943,50 Å, et pour l'étalon interne choisi – le lithium – 8126,52 Å. Le tampon a été choisi parmi les composés alcalins employés par différents auteurs. Nous avons établi (fig. 1) que les composés du potassium influent fortement sur l'intensité des raies du rubidium et du césium, en fonction des quantités ajoutées et indépendamment de la nature de l'anion. Ceci n'est pas évident pour les composés du sodium.

---

* Communication faite à la 3e Conférence de Spectroscopie, Bucarest, décembre 1964.

[1] J. Havir, *Chem. listy*, **52**, 1274 (1958).

[2] I. Rubeska, *Z. analyt. Chem.*, **186**, 300 (1962).

[3] V. Khegi, *Uspekhi khim.*, **25**, 7, 903 (1956).

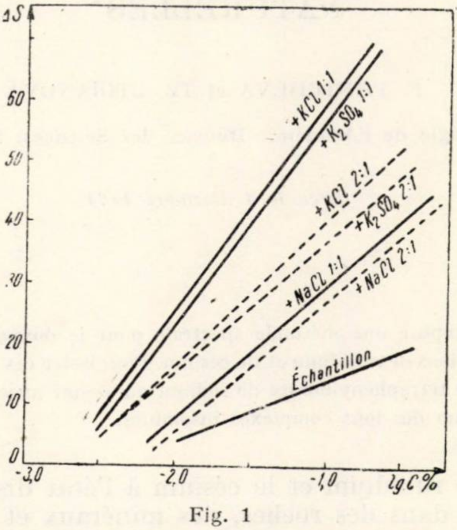


Fig. 1

La précipitation du rubidium et du césium, contenus dans des roches, des minéraux et des eaux naturelles au moyen du tétraphénylborate s'effectue simultanément avec le potassium présent dans les prises d'essai. La quantité du potassium-collecteur dans la solution traitée ne doit pas être inférieure à 0,1mg/cm^3. Les échantillons de roches et de minéraux

---

[4] D. M. SHAW, *Analyt. Chim. Acta*, **22**, 398 (1960).

[5] T. F. BOROVIK-ROMANOVA et A. F. SOSEDKO, *Geokhimiya*, **5**, 368 (1957).

[6] T. F. BOROVIK-ROMANOVA et E. D. KALITA, *Geokhimiya*, **2**, 107 (1958).

[7] T. F. BOROVIK-ROMANOVA, IU. I. BELIAEV et al., „Spektralnoïe opredelenie redkih i rasseïannyh elementov", Ed. Acad. Sci. U.R.S.S., Moscou, 1962.

[8] S. R. NICCOLDS et R. M. MITCHELL, „Redkie elemente v izverjennyh porodah i mineralah". Sbornik statei, Moscou, 1952.

[9] A. K. RUSSANOV, V. G. KHITROV et N. G. BATOVA, *Zh. A. Kh.*, **14**, *5*, 534 (1959).

se décomposent préalablement au moyen des acides fluorhydrique et perchlorique. Les solutions obtenues après la décomposition ou les prises d'essai d'eaux naturelles sont neutralisées jusqu'à pH = 4,6, chauffées au bain-marie jusqu'à environ 70° (la température ambiante favorisant la formation de colloïdes) et le rubidium, le césium et le potassium sont précipités avec une solution 0,5 molaire de tétraphénylborate de sodium, en agitant la solution énergiquement. La solution précipitante est ajoutée en excès (la concentration finale doit être d'au moins 0,2 mg/l), car nous avons établi, que les portions finales du précipité obtenu sont les plus riches en rubidium et en césium, bien que le produit de solubilité du complexe du potassium soit d'une valeur plus élevée. Le degré de coprécipitation est très satisfaisant (de 97 à 100%) et ne dépend pas de la quantité de potassium dans l'échantillon. La présence de potassium dans le précipité ne constitue pas un obstacle, mais, au contraire, influe sur l'abaissement et la stabilisation de la température de la flamme de l'arc, ce qui favorise l'excitation des raies des éléments rares alcalins à cause de leurs potentiels d'ionisation peu élevés. On traite aussi de la façon décrite les solutions-étalons, de manière à ce que les mélanges-étalons, secs à 110°, contiennent le pourcentage en rubidium et en césium suivant : 0,3%; 0,1%; 0,03%; 0,01%; 0,003%; 0,001%; 0,0003%; 0,0001%. Les concentrés des échantillons et des étalons sont mélangés avec du K_2SO_4 et du Li_2CO_3 en proportion de 50 : 48 = 2. De chaque mélange, on pèse deux échantillons à 50 mg, que l'on bourre dans le cratère de l'électrode-anode. Les dimensions du cratère, qui permettent une évaporation rapide et uniforme sont : profondeur 5 mm, diamètre 4 mm. La cathode a une forme hémisphérique. Les courbes du noircissement en fonction du temps montrent (fig. 2) que le rubidium et le césium s'évaporent au cours de la phase initiale, avec la majeure partie du potassium : toutes les courbes ont un maximum à 45 sec. Nous avons obtenu les résultats les plus satisfaisants en opérant au moyen d'un arc à courant continu d'une intensité

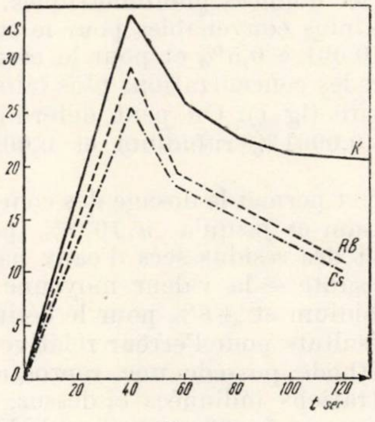


Fig. 2

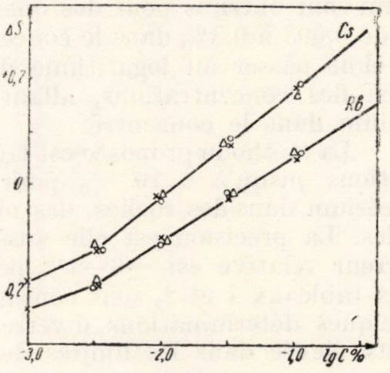


Fig. 3

de 12 A et d'un temps d'exposition de 2 minutes. La distance entre les électrodes est 4 mm, le diaphragme — 5 mm, la largeur de la fente — 0,02 mm. Les spectres sont photographiés à l'aide d'un spectrographe à autocollimation KCA — 1, muni d'une optique en verre. Les plaques Agfa-Infrarot — 850 sont révélées pendant 4 min à l'aide d'un révélateur à la méthyl-hydroquinon.

On construit les diagrammes $\Delta S\,\frac{\mathrm{Rb}}{\mathrm{L_i}}/\lg C$ et $\Delta S\,\frac{\mathrm{Cs}}{\mathrm{L_i}}/\lg C$ d'après la méthode des trois étalons, en utilisant les données photométriques. La figure 3 montre que les noircissements les plus convenables pour le rubidium sont obtenus pour des quantités de 0,001 à 0,5% et pour le césium — de 0,003 à 0,3% dans le concentré. Pour les concentrations plus faibles, on doit passer au logarithme de l'intensité (lg I). On peut déterminer ainsi des concentrations, allant jusqu'à 0,0001% rubidium et 0,001% césium dans le concentré.

La méthode proposée est très sensible et permet le dosage des concentrations jusqu'à $n.10^{-7}\%$ pour le rubidium et jusqu'à $n.10^{-6}\%$ pour le césium dans des roches, des minéraux et des résidus secs d'eaux naturelles. La précision est elle aussi, satisfaisante — la valeur moyenne de l'erreur relative est ±6—7% pour le rubidium et ±8% pour le césium. Aux tableaux 1 et 2, sont consignés les résultats pour l'erreur relative de quelques déterminations diverses. La méthode possède une reproductibilité élevée dans les limites des concentrations indiquées ci-dessus. La valeur moyenne de l'erreur moyenne relative est 5—6% pour le rubidium et 6—7% pour le césium. La déviation moyenne obtenue en comparant nos données pour le rubidium avec celles obtenues par spectrographie aux rayons X est 7%. Les résultats des analyses parallèles par photométrie de flamme sont toujours plus élevés d'une déviation relative moyenne de 8% pour le rubidium et 9—10% pour le césium.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 745–753 (1965)

VOIES PRINCIPALES DANS LE DOMAINE DE L'ANALYSE PAR SPECTROGRAPHIE D'ÉMISSION CES DERNIÈRES ANNÉES EN POLOGNE *

JERZY FIJAŁKOWSKI
Service de la Technologie des Radioéléments,
Institut des Recherches Nucléaires de Świerk, Pologne

Reçu le 17 février 1965

On relate les quatre méthodes principales utilisées en Pologne pour l'analyse par spectrographie, notamment : 1) par poudre à travers un arc, 2) par distillation fractionnée, 3) par solution (« copper spark » et « graphite spark ») et 4) par addition, ainsi que les procédés utilisés dans l'industrie polonaise.

Le progrès des sciences techniques et de l'industrie exige un effort correspondant dans le domaine de la chimie analytique. L'une des méthodes analytiques le plus universelle, utilisée avec beaucoup de succès pour l'analyse sur milieux divers, est la spectroscopie d'émission.

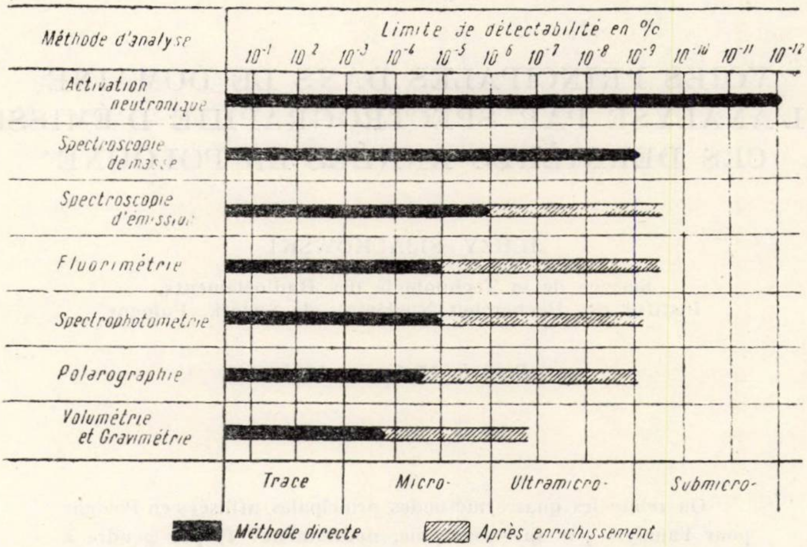
Le développement remarquable des méthodes spectrographiques a commencé en Pologne bientôt après la guerre. Il est donc impossible de citer ici tous les travaux effectués depuis ce temps-là. Ce n'est que pendant les quatre dernières années qu'on a publié plus de soixante articles dans les revues polonaises et étrangères. C'est pourquoi je voudrais nommer ici seulement les plus importants, publiés après 1960, et qui représentent les voies principales du développement de l'analyse spectrographique en Pologne.

Au cours des dernières années on observe un énorme progrès de l'industrie nucléaire, des semi-conducteurs, des métaux très purs et des différents matériaux spéciaux. Un problème tout neuf est surgi devant la chimie analytique, celui de l'analyse des éléments à l'état de très faibles traces. Simultanément, le nom « trace » a même changé de sens. On parle maintenant des microtraces, submicrotraces et ultramicrotraces. Le tableau 1 présente un essai d'une classification des traces, des méthodes analytiques les plus souvent utilisées avec des concentrations auxquelles elle correspondent.

---

* Communication faite à la 3e Conférence de Spectroscopie, Bucarest, décembre 1964.

TABLEAU I



En Pologne, outre la spectrophotométrie et la polarographie, les méthodes les plus souvent utilisées, pour l'analyse des micro- et ultramicrotraces, ce sont les méthodes spectrographiques.

C'est pourquoi l'analyse des traces par spectrographie d'émission est devenue la plus importante pour la plupart de nos laboratoires spectrographiques. Parmi ces travaux concernant des traces, on peut distinguer 4 voies principales :

1. L'analyse sur poudre au moyen de la méthode de verser les échantillons pulvérisés à travers un arc.
2. L'analyse par les méthodes de distillation fractionnée avec entraîneur.
3. L'analyse sur solution par les méthodes dites « copper spark » ou « graphite spark ».
4. Les méthodes d'addition et le problème de détectabilité.

ANALYSE SUR POUDRE

Les méthodes de Rusanov et de Feldman & Ellenburg de verser des poudres à travers un arc sont bien connues. Il y a quelques années, une nouvelle modification de cette méthode, avec l'utilisation d'une électrode tripartible, a été mise au point par Czakow [1-3] à l'Institut de Recherches Nucléaires de Varsovie.

---

[1] J. Czakow, *Chem. Analyt.*, **5**, 15 (1960) ; « Report IBJ N° 102/VIII », Varsovie (en anglais).

[2] J. Czakow et J. Minczewski, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **30**, 395 (1962).

[3] J. Czakow, *Chem. Analyt.*, **8**, 23 (1963) ; « Report IBJ, N° 370/VIII », Varsovie, 1962 (en anglais).

Le déversement de la poudre est effectué par décharges électriques. On emploie le plus souvent, comme la source d'excitation, une combinaison d'une forte étincelle liée avec un générateur d'arc. L'étincelle, en battant l'électrode tripartible qui contient un échantillon, entraîne le déversement de la poudre. En même temps l'échantillon est excité par l'arc alternatif.

Cette méthode peut être appliquée surtout pour le dosage de traces des éléments refractaires. [4] Les limites de sensibilité de cette méthode sont bien élevées, de l'ordre de 10^{-4}—10^{-5}%. Pour la première fois, elle a été effectuée pour le dosage des traces de bore dans le graphite nucléaire. On peut aussi l'utiliser dans l'analyse sur solution. [5] Le graphite pulvérisé est saturé par la solution étudiée ; on le sèche et après on l'excite par la technique de déversement. Cette méthode a été appliquée au dosage de Ga, In, La et Y dans les solutions [6] avec la sensibilité de 0,5 μg/ml.

Les méthodes de verser des poudres sont aussi employées par quelques laboratoires d'agriculture pour les dosages des éléments traces dans les sols. Ces méthodes sont très profitables puisqu'on n'y observe pas d'effet de la distillation fractionnée.

MÉTHODES DE DISTILLATION FRACTIONNÉE ET DE DISTILLATION PRÉALABLE AVEC ENTRAÎNEUR

Le deuxième groupe des méthodes, ce sont les méthodes de distillation fractionnée [7] et de distillation fractionnée préalable avec entraîneur. Ces méthodes conviennent particulièrement à la détermination des traces d'impuretés dans les matériaux réfractaires.

La méthode de distillation fractionnée est appliquée dans plusieurs laboratoires de l'industrie électronique pour les dosages des impuretés dans le tungstène, le molybdène, le niobium, le tantale, le titane et leurs oxydes.

A titre d'exemple, on peut citer les résultats concernant l'analyse du tungstène et de l'oxyde du tungstène. Les limites de détectabilité, obtenues par M. Kucharzewski, [8] pour la plupart des éléments sont de l'ordre de 10^{-4}%. L'erreur de la précision d'analyse ne dépasse pas 25%. D'après l'auteur, on obtient les meilleurs résultats avec l'entraîneur de chlorure de natrium. Les mêmes résultats ont été obtenus par M. Molenda à l'Institut de la Mécanique Précise, pour l'analyse du molibdène et de l'oxyde de molibdène.

Une autre méthode de distillation, celle de la distillation fractionnée préalable, a été élaborée à l'Institut de Recherches Nucléaires par

---

[4] H. Pawlowska, *Chem. Analyt.*, **7**, 469 (1962).

[5] J. Minczewski, H. Maleszewska et T. Steciak, *Chem. Analyt.*, **7**, 791 (1962).

[6] Z. Radwan, B. Strzyzewska et J. Minczewski, *Chem. Analyt.*, **5**, 935 (1960) « Report IBJ, N° 180/VIII », Varsovie (en anglais).

[7] Z. Radwan, B. Strzyzewska et J. Minczewski, *Chem. Analyt.*, **6**, 959 (1961).

[8] B. Kucharzewski « Reinststoffe in Wissenschaft und Technik » ; Intern. Sympozium, Dresden, 1961, Akad. Verlag Berlin, 1963, p. 403.

M. Pszonicki.[9-11] Cette méthode permet la séparation des impuretés par distillation fractionnée avec entraîneur, indépendamment de l'excitation. On effectue la volatilisation des impuretés d'un creuset en graphite contenant l'échantillon à analyser avec entraîneur, qui est serré dans des mâchoires également en graphite. Ce creuset est chauffé à 2000°C par passage du courant par les mâchoires. Les impuretés sont condensées sur récepteur en graphite on en cuivre, refroidi à l'eau, et qui est utilisé ensuite comme l'électrode d'analyse.

L'action d'entraîneur est bien compliquée.[10] Dans certains cas on observe son influence seulement sur l'excitation des impuretés, dans d'autres, sur la cinétique de la distillation. Pszonicki a étudié surtout deux entraîneurs : l'oxyde de gallium et le chlorure d'argent. Il a constaté que l'action des entraîneurs du type d'oxyde est limitée. Elle a lieu seulement pour de petites concentrations de l'entraîneur, et pour quelques éléments seulement, par exemple pour le molybdène ou le bore. L'action des chlorures est bien plus forte. Les composés halogènes, se formant au cours de la distillation, sont plus volatiles que les métaux mêmes, et ils peuvent être distillés de l'échantillon plus facilement.

La méthode de distillation fractionnée préalable est le plus souvent appliquée pour le dosage des traces faibles d'impuretés dans l'uranium nucléairement pur et dans l'oxyde d'uranium.[11] Les limites de sensibilité pour Be, Bi, Co, Ga, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V sont de l'ordre de 0,1 ppm.

MÉTHODES SUR SOLUTION

Dernièrement, on utilise de plus en plus souvent pour l'analyse de traces la méthode sur solution. Son grand avantage est la facilité avec laquelle on peut préparer des étalons.

Les méthodes sur solution les plus connues sont celles de « copper spark » ou « graphite spark ». Ce sont des méthodes spectrographiques dans lesquelles la sensibilité absolue est la plus grande. A titre d'exemple, par la méthode dite « graphite spark », on peut détecter sur l'électrode la quantité de 10^{-4} μg du cuivre, du cadmium, du chrome, etc.

La méthode « copper spark », proposée par Fred et Nachtrieb, est appliquée en Pologne depuis 7 ans. Depuis 5 ans, nous l'employons dans notre laboratoire de spectrographie du Centre d'Etudes Nucléaires de Świerk, pour le contrôle courant des impuretés dans les solutions radioactives.[12]

Dans cette méthode, ainsi que dans la méthode « graphite spark », la solution à analyser est déposée sur les extrémités plates des électrodes et puis séchée. Deux électrodes ainsi préparées sont étincelées face à face.

---

[9] L. Pszonicki, VIII. Coll. Spectr. Intern., Lucern, 1959, p. 50. Verl. H. R. Sauerländer, Aarau (Schweiz), 1960.

[10] L. Pszonicki et J. Minczewski *Spectrochim. Acta,* **18**, 1325 (1962).

[11] L. Pszonicki, *Chem. Analyt.*, **7**, 947 (1962).

[12] J. Fijałkowski et A. Zelle, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **30**, 321 (1962).

Au cours des travaux exécutés dans notre laboratoire, nous avons constaté que la méthode « copper spark » rend possible le dosage des métalloïdes tels que les halogènes, le soufre, le phosphore. [13, 14] L'intensité des raies des éléments non métalliques dépend surtout de la self du circuit de décharge et du courant dans le circuit primaire du transformateur. On a effectué ces études avec le générateur à l'étincelle type IG-2. On retrouve la meilleure intensité des raies des métalloïdes pour le circuit de décharge, dont la self est la plus petite et pour le courant d'alimentation du transformateur assez grand. Les études oscillographiques [15] ont démontré que la plus forte excitation des raies des atomes les plus ionisés est obtenue pour de courtes décharges durant 20—40 μsec et le courant de crête très élevé.

Récemment la méthode « copper spark » est de plus en plus remplacée par une méthode analogue « graphite spark » dont la sensibilité absolue est encore plus grande. Elle a été appliquée à l'analyse des traces dans des acides très purs [16] employés dans l'industrie de semi-conducteurs. Les taux d'impureté à analyser sont compris dans le domaine des concentrations des parties par billions, c'est-à-dire de l'ordre de 10^{-7}%. Naturellement, dans ces cas-là, l'analyse spectrographique doit être précédée par une méthode d'enrichissement. Dans les cas des acides, on peut le faire tout simplement par l'évaporation.

La méthode « graphite spark » est applicable aussi à l'analyse des métaux très purs. [17]

Les essais faits dans l'Institut de Recherches Nucléaires [18] montrent que le traitement special des électrodes en graphite ou le préétincelage des électrodes avec l'échantillon rendent possible l'augmentation de la détectabilité. La méthode « graphite spark » est particulièrement profitable dans le cas où l'on ne dispose que d'une petite quantité de la solution à analyser. Avec une cinquantaine de microlitres déposés sur les électrodes, on en peut détecter 10^{-3} μg de B, Fe, Ni, Mo et 10^{-4} μg de Cd, Cu, Cr, Mn et V.

AUTRES PROBLÈMES DE L'ANALYSE DE TRACES

Dans l'analyse de traces, il est parfois presque impossible de préparer les étalons avec une très basse teneur en élément dosé. Dans ce cas, il est profitable d'appliquer la méthode d'addition. Mme Świętosławska, avec ses collaborateurs, s'occupe de ces problèmes ainsi que de la méthode

---

[13] J. Fijałkowski et A. Zelle, *Chem. Analyt.*, 6, 323 (1961) ; « Report IBJ, N° 176/XIII » Varsovie, 1960 (en anglais).

[14] J. Fijałkowski, XIe Coll. Spectr. Intern., Belgrade, 1963.

[15] J. Fijałkowski, *Chem. Analyt.*, **7**, 311 (1962).

[16] J. Czakow et Z. Zawadzki, *Przeglad Elektron.*, 4, 93 (1963).

[17] A. Zelle et J. Fijałkowski, *Chem. Analyt.*, **7**, 317 (1962)

[18] B. Kucharzewski, information personnelle.

d'approximation linéaire.[19–22] Ces travaux — exécutés depuis longtemps à l'Institut de Chimie générale de Varsovie — sont très intéressants, puisque l'approximation linéaire peut s'appliquer à toutes les méthodes instrumentales basées ordinairement sur l'emploi de courbes d'étalonnage.

La méthode proposée par Świętosławska est basée sur l'hypothèse que la variation de la grandeur de mesure R_x est pratiquement linéaire pour une faible variation de la concentration autour de la concentration inconnue x. On dilue l'échantillon n fois, soit $R_{\frac{x}{n}}$ la nouvelle grandeur de mesure. Puis, on concentre l'échantillon jusqu'à une concentration $x+a$, soit R_{x+a} la grandeur de mesure. La concentration inconnue x est donnée par la formule suivante :

$$x = \frac{R_x - R_{\frac{x}{n}}}{R_{x+a} - R_x} \cdot \frac{a}{1 - \frac{1}{n}},$$

où a est l'addition exprimée dans l'unité choisie pour la concentration.

Notons encore d'autres travaux, exécutés à l'Institut de Chimie générale,[23] concernant les méthodes statistiques d'interprétation des résultats et des erreurs dans la méthode d'addition.[24]

La méthode d'extrapolation dans l'analyse spectrale des produits pulvérulents est employée aussi par Czakow et Minczewski.[25]

L'un des aspects de l'analyse de traces par spectrographie d'émission, ce sont les problèmes de la limite de sensibilité et de détectabilité. Depuis longtemps, c'est M. Gałązka[26, 27] qui s'occupe de ce problème. Les limites de sensibilité et de détectabilité dépendent de deux groupes d'erreurs : des erreurs résultant de la constitution de l'échantillon, de l'excitation et du système optique du spectrographe, ainsi que des erreurs d'émulsion photographique et des mesures densimétriques. Gałązka a proposé une méthode de détermination des limites de sensibilité et de détectabilité qui peut être appliquée pour n'importe quelle méthode de mesure. Contrairement aux travaux de Kaiser et de Zaidel, il considère toutes les erreurs citées ci-dessus.

---

[19] J. Świętosławska, *Chem. Analyt.*, **6**, 903 (1961).

[20] J. Świętosławska, *Chem. Analyt.*, **6**, 915 (1961).

[21] J. Świętosławska, *Chem. Analyt.*, **7**, 7 (1962).

[22] J. Świetosławska, H. Walendziak, D. Ciecierska-Stoklosa et K. Gorczyńska, IXe Coll. Spectr. Intern., Lyon, 1961, Tome III, p. 203, Publ. GAMS, Paris, 1962.

[23] H. Barańska, *Chem. Analyt.*, **6**, 1061 (1961).

[24] M. Gluzińska, *Chem. Analyt.*, **9**, 77 (1964)

[25] J. Czakow et J. Minczewski, IXe Coll. Spectr., Intern. Lyon, 1961. Tome II, p. 210, Publ. Gams, Paris, 1962.

[26] J. Gałązka, *Chem. Analyt.*, **7**, 301 (1962).

[27] J. Gałązka, dissertation à l'Ecole Polytechnique de Varsovie, 1964.

SPECTROGRAPHIE D'ÉMISSION DANS L'INDUSTRIE

En Pologne, l'analyse de traces n'est pas le seul domaine de la spectroscopie d'émission. Les méthodes spectrographiques sont utilisées et appliquées dans certains laboratoires industriels et de recherches, comme les analyses de routine des divers matériaux.

La plupart des laboratoires spectrographiques travaillent dans l'industrie métallurgique. Les plus importants se trouvent : à l'Institut de la Métallurgie du Fer à Gliwice (depuis quinze ans le laboratoire est dirigé par M. Klimecki[28-31]) ; à l'Institut de Fonderie de Kraków (laboratoire dirigé par Mlle Czajka [32]) ; à l'Institut des Métaux Non Ferraux de Gliwice (laboratoire dirigé par Mme Witkowska[33-35]) ; à l'Institut de la Mécanique Précise de Varsovie (laboratoire dirigé par M. Molenda).

Ces laboratoires s'occupent des différents problèmes concernant la mise au point des méthodes analytiques, ainsi que de la collaboration avec des laboratoires d'usines ou de raffineries, en vue d'assurer une confrontation des méthodes et de vérifier la bonne concordance des résultats. En outre, à l'Institut de la Métallurgie du Fer, M. Klimecki s'occupe encore de l'analyse spectrale directe à compteurs Geiger-Müller. Il convient de signaler ici qu'en Pologne il y a quelques spectromètres, comme Quantovac ARL, Polychromator de Hilger ou le Spectromètre «Cameca», travaillant depuis quelques années dans l'industrie.

L'analyse spectrographique est aussi utilisée pour l'analyse des matériaux céramiques, des roches et des minéraux. A titre d'exemple, on peut citer les travaux de Tuchołka-Šzmeja, faits à l'Institut de Matériaux Réfractaires à Gliwice, sur l'analyse des magnésites [36] et de l'oxyde d'aluminium, [37] ou les travaux de Mme Pawłowska[4, 38] et de ses collaborateurs[39] exécutés à l'Institut du Verre et de la Céramique de Varsovie, sur l'analyse des argiles, des kaolins, des sables de verre et d'autres matériaux céramiques, ou encore les travaux faits à l'Institut de Géologie de Varsovie. [40]

[28] W. Klimecki, *Hilger Journal*, **6**, 8 (1960).

[29] W. Klimecki, *Magyar Kém. Folyóirat*, **68**, 538 (1962).

[30] W. Klimecki et M. Mazurkiewicz, *Chem. Analyt.*, **7**, 149 (1962).

[31] W. Klimecki, *Archiwum Hutnictwa*, **9**, 245 (1964) (en anglais).

[32] Z. Czajka, *Chem. Analyt.*, **7**, 355 (1962).

[33] S. Witkowska et W. Filasiewicz, *Rudy i Metale Niezelazne*, **6**, 26, 311 (1961).

[34] S. Witkowska et W. Filasiewicz, *Chem. Analyt.*, **7**, 211 (1962).

[35] S. Witkowska, *Rudy i Metale Niezelazne*, **7**, 233 (1962).

[36] B. Tuchołka-Šzmeja, *Chem. Analyt.*, **9**, 709 (1964).

[37] B. Tuchołka-Šzmeja, *Chem. Analyt.*, **7**, 463 (1962).

[38] H. Pawłowska, IXe Coll. Spectr. Intern., Lyon, 1961, Tome II, p. 485, Publ. GAMS, Paris, 1962.

[39] E. Lachnik, *Chem. Analyt.*, **7**, 495 (1962).

[40] W. Szczepanowski, et H. Wazny, *Chem. Analyt.*, **7**, 445 (1962).

Le problème le plus difficile, mais très important, ce sont les standards spectrographiques.[31, 34, 35, 41–44] Ceci concerne surtout les standards des métaux et des alliages, bien qu'il intéresse aussi l'industrie du verre et de la céramique. Une production des échantillons-témoins homogènes des métaux est très difficile et coûteuse, elle exige beaucoup de soin et de temps. On utilise chez nous plusieurs méthodes de coulée, pour faire les standards sous la forme de disques ou de baguettes. Mais il faut poser au premier rang le problème des études de l'homogénéité des étalons et leur analyse chimique bien définie. Pour atteindre ce but, on emploie souvent la statistique.[35,43] Le problème est assez difficile et jusqu'aujourd'hui il est discuté par nos spectrochimistes et les statisticiens.

En Pologne nous avons maintenant plus de deux cents laboratoires où l'on utilise des méthodes de l'analyse spectrale par émission. Durant les dix dernières années, on a publié trois ouvrages sur l'analyse par spectrographie d'émission, écrits par Klimecki,[45] Kemula et Hulanicki[46] et l'ouvrage collectif sous la rédaction de Mme Świętosławska.[47] Dès 1954, il existe en Pologne une Commission Analytique, que j'ai l'honneur de représenter ici. Cette Commission unit tous les spectroanalystes. Auprès du Comité des Sciences Chimiques de l'Académie Polonaise des Sciences, on a créé la Commission Analytique travaillant jusqu'aujourd'hui sous la Présidence du M. le Professeur W. Kemula.

Cette Commission[*] se divise maintenant en dix Sous-Commissions : de Polarographie, de Chromatographie, des Standards Chimiques, de l'Analyse des Métaux, etc. Entre autres, il existe aussi une Sous-Commission de l'Analyse Spectrale qui pendant la première période de son existance s'occupait seulement des problèmes d'analyse par émission. Pourtant, depuis 3 ans, notre Sous-Commission dispose déjà de deux Sections : la première, c'est celle de la Spectroscopie Atomique, en principe c'est la spectroscopie d'émission et la deuxième, celle de la Spectroscopie Moléculaire. Le président de la Sous-Commission de l'Analyse Spectrale est Mme Swiętosławska. Les buts de la Sous-Commission sont nombreux. Parmi ceux ci, il faut souligner l'organisation des cours et des congrès, l'amélioration des méthodes utilisées, le réglement du problème des étalons, et

---

[41] S. Gregorczyk, *Chem. Analyt.*, **7**, 333 (1962).

[42] J. Lobzowski et J. Gałazka, *Chem. Analyt.*, **8**, 695 (1963).

[43] J. Gałązka et J. Lobzowski, *Chem. Analyt.*, **9**, 555 (1964).

[44] J. Miloš, *Rudy i Metale Niezelazne*, **9**, 502 (1964).

[45] W. Klimecki, « Spektralna analiza przemyslowa », Varsovie, 1954, PWT.

[46] W. Kemula et A. Hulanicki, « Spektralna analiza emisyjna », Varsovie, 1956, PWN.

[47] H. Barańska, M. Gluzińska, S. Held, B. Kontnik, S. Skalska et J. Świętosławska, Spektralna analiza emisyjna ; Wybrane zagadnienia, Varsovie, 1957, PWN.

[*] L'adresse : Commission Analytique de l'Académie Polonaise des Sciences, Varsovie, rue Pasteur 1.

surtout la mise en contact des analystes pour faciliter les échanges d'idées et les confrontations d'expérience. Tous les deux mois, les Sections organisent de petites Conférences auxquelles peuvent participer tous ceux qui travaillent dans les laboratoires de spectroscopie de l'industrie et des instituts.

En 1961, à Jelitkowo, avait lieu le IIIème Congrès Polonais Spectroanalytique avec 200 participants du pays et de l'étranger. Et, l'année prochaine, nous voudrions organiser le IVème Congrès qui sera consacré spécialement aux problèmes d'analyse des éléments traces par spectrographie d'émission.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 755–763 (1965)

SPECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF LITHIUM IN VARIOUS FLAMES*

A. ANTIĆ-JOVANOVIĆ and S. RISTIĆ

Institute for Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, Yugoslavia

Received January 7, 1965

The excitation properties of four various flames, including butane-air, oxy-hydrogen, oxy-acetylene and plasma flame, were investigated in the case of lithium. In order to study the principal factors of interest in this case, the axial and radial intensity emission distributions were experimentally studied. The results here obtained point, on the one hand, to a clear connection with the corresponding temperature distributions, but, on the other hand, also to the influence of other factors, especially of the ionization process, very markedly active in the last flame investigated.

The investigation of the basic processes occurring in the flame during the excitation of atoms and molecules has brought to light many interesting and important facts which contribute strongly to the clarification of the problem of flame excitation, as well as to the problem of the emission intensities. Many effects are not yet fully investigated in spite of the fact that all efects of this kind may be very important for the further development and application of some concrete methods for practical analytical work.

The purpose of this work is to study some of these effects in the case of lithium emission in various flames in order to get a general picture of the spectrochemical behaviour of this element under such conditions, as well as the data concerning the optimal conditions of its excitation. Therefore, a thorough study of the spectrochemical topography of the flames used, i. e. the mapping of the axial and radial distribution of the emissive power of lithium for these flames also was made.

---

* Paper read at the 3rd Conference on Spectroscopy, held in Bucharest, December 1964.

EXPERIMENTAL PART

Four different flame sources were used throughout this work :

a) *Butane-air* flame as produced by a standard Evans Electroselenium Limited (EEL) flame photometer, i. e. a burning premixed combination of the two gases with an atomizer which was not of the integral, total type. The original commercial burner of this instrument was modified in so far as to be suitable for the radial distribution measurements ; the mouth cover of the burner was provided with nine holes, with a diameter of 3 mm, symmetrically disposed in a circle with a diameter of 11 mm. The good reproductivity of the spectral flame emission was controlled through the pressure of air and butane used. The temperature of this flame, as estimated by our measurements, was about 1000°.

b) *Oxy-hydrogen and oxy-acetylene* flames were produced by the burner head and an atomizer of the standard Beckman flame photometric attachment introducing totally the aerosol substance in the flame.

c) *Plasma*-flame was produced by a newer and simpler kind of plasma-jet burner as constructed and studied by M. Marinković. [1] Throughout our measurements this was used with a d. c. consumption of 17 amp, the argon, as flowing (and atomizing) gas, with a 3 atm pressure and a 3 mm diameter hole in the upper electrode (the anode). The effective temperature of this plasma-flame excitator as used here was not measured, but is was in the range of 6000–8000°K.[1,2,3] The temperature being in this case especially sensitive to current fluctuations, these values as well as the gas pressure variations were steadily controlled throughout the experiment.

All burners were put on an optical bench of the spectrograph by means of an appropriate supporting device permitting a precise movement both in horizontal and vertical direction.

The emission spectra were taken with the Zeiss PGS-2 plane grating spectrograph and with the Hilger E 478 large autocollimating spectrograph (quartz optics).

The illumination of the spectrograph slits was of two different kinds :

a) for the determination of axial emissive power distribution, the axis of the flame image was projected parallel to the slit jaws lengths ;

b) for the radial distribution studies, the axis of the flame image was focused perpendicularly to the length of the slit. Such slit illumination, produced by a system of lenses and a Dove-prism, permitted the obtention of the "cross" spectrograms.

Almost all spectrograms were taken with a rather large slit width of 0.3 mm, except for the plasma-flame work. The absorbancies of the relatively large lines thus obtained were photometrically measured along its lengths and calculated in relative intensities by means of the "Re-spectra"-calculator. Calibrating spectra for emulsion calibration purposes were taken on every plate through a 6-step filter.

RESULTS OF THE MEASUREMENTS

The preliminary investigations on Li-spectrum were carried on with all the flames in the wavelength range of 2000–8000 Å, and under the slit illumination conditions as described under *a*. These investigations gave us two sets of data : on the one hand, the number of effectively excited lines in the flames here used and under well specified conditions was determined, on the other hand, the background radiations in the mentioned wavelength range and for the flame spectra studied were compared.

---

[1] M. Marinković *Bull. Inst. Nuclear Sci. "Boris Kidrich"*, Belgrade, (to be published).

[2] V. V. Korolev and E. E. Veinstein *Zhur. analit. khim.*, **14**, 658 (1959).

[3] M. Margoches and B. F. Scribner *Spectrochim. Acta*, 138–145 (1959).

In summarizing the results of these preliminary investigations, it may be stated here that : 1) the butane-flame revealed no trace of any background spectral emission, even at exposure times of 60 min., and the only line registered for the concentration of 100 ppm Li was the resonance line (6707.84 Å) ; 2) the oxy-hydrogen flame showed a far stronger background emission, originating in OH-bands in the UV-region, with the appearance of another Li-line (6103.64 Å) ; 3) in the oxy-acetylene flame the third Li-line (4602.86 Å) appeared, accompanied by many band spectra as background emissions (OH, C_2, CH). The OH-band predominated in the flame mantle outside the inner blue cone ; 4) the plasma flame revealed a very strong background emission, so that the spectrum observed was crowded with the Ar, H, O lines, as well as with the CN, C_2 bands,etc.

We started these investigations deciding to concentrate all our efforts, especially on the first resonance Li-line, which was present in all flames and accompanied by a relatively poor background emission. As to the self-absorption, an additional investigation fixed for us that its influence ceases to be perceptible under a concentration limit of 30 ppm Li, and we therefore choose, for all further measurements concentrations of 25 or 20 ppm.

The axial intensities distribution of Li-emission was determined in the way previously described (under *a* in the experimental part). In order to study the influence of the presence of foreign elements on this intensities distribution, the Li-spectra both of the pure solutions, as well as those with additions of Cs, Na and Ca in proportions 1: 10^2 were taken on the same plate. The evaluation of the data thus obtained, for all the three firstly cited flames, showed the points situated, not far, around the curves representing the Li-emission of pure Li-solution (see fig. 1, 2 and 3).

We can see a more unbalanced intensity distribution along the oxy-hydrogen flame (than in the case of butane-air flame) with a well developed maximum at the height of about 1.3 cm from top of flame. The measurements in oxy-acetylene flame gave a general feature of the intensity distribution of the emission very similar to the distribution in oxy-hydrogen flame.

The radial intensities distribution of Li-emission was evaluated from the "cross" spectrograms taken as described previously under *b* in the experimental part. By moving the flame-supporting device in the vertical direction, we were able to take the "cross" spectrograms at various heights in the flames. The results thus obtained have to be connected with those obtained in the axial intensities distribution measurements. Figures 4, 5 and 6 show the radial intensities distribution in butane-air, oxy-hydrogen and in oxy-acetylene flame, respectively, and also give in a schematic way the shape of the flame used, with the marked section for which the radial distribution measurements were made.

Not only the values of the ordinates, but also the shapes of the curves I_r *vs.* r_{mm} for various sections of the flame investigated, point clearly

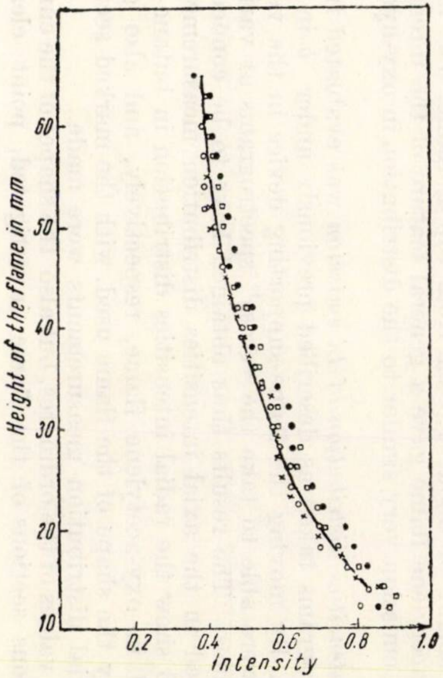


Fig. 1. — The axial intensities distribution of Li-emission in butane-air flame. Measurements in the presence of the following elements : ● — Cs ; □ — Na ; × — Ca. The measurements marked with ○ — correspond to the intensity of the flame emission for the pure Li-solution.

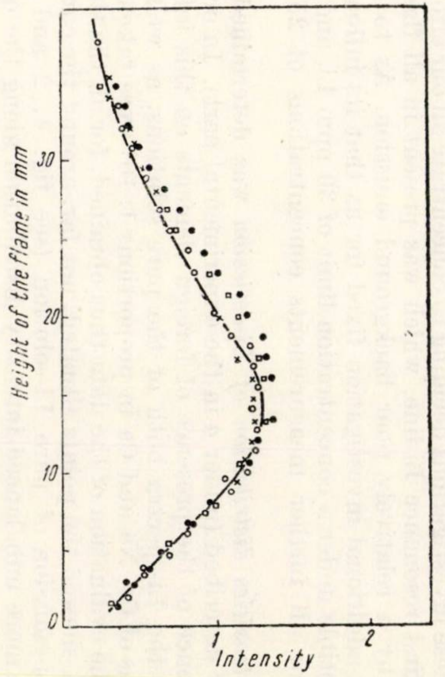


Fig. 2. — The axial intensities distribution of Li-emission in oxy-hydrogen flame. Measurements in the presence of the following elements : ● — Cs ; □ — Na ; × — Ca. The measurements marked with ○ — correspond to the intensity of the flame emission for the pure Li-solution.

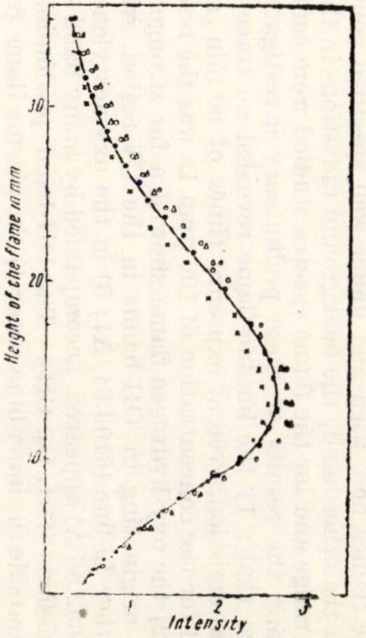


Fig. 3. — The axial intensities distribution of Li-emission in oxy-acetylene flame. Measurements in the presence of the following elements : ● — Cs ; □ — Na ; × — Ca. The measurements marked with ○ — correspond to the intensity of the flame emission for the pure Li-solution.

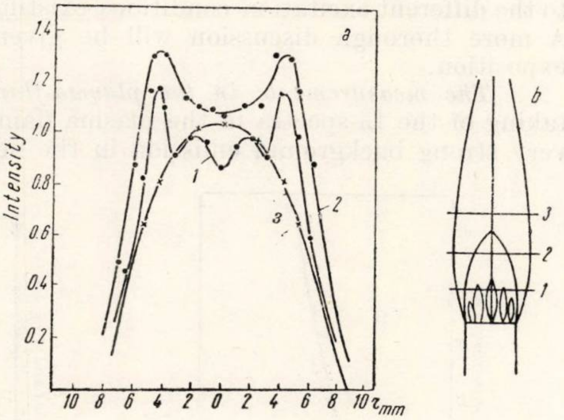


Fig. 4. — *a*. The radial intensities distribution of Li-emission in the butane-air flame as measured at the heights of 1.3 cm, 2.8 cm and 4.5 cm; curves 1, 2, 3, respectively. *b*. Schematic view of the flame used with the marked heights at which measurements were performed.

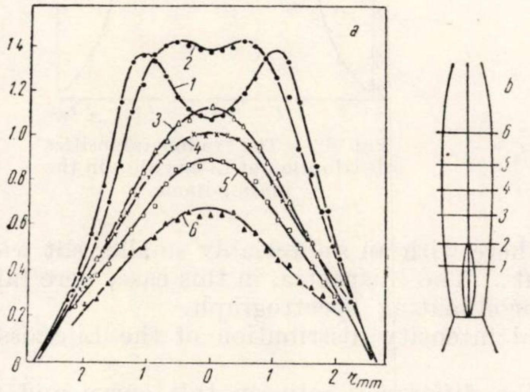


Fig. 5. — *a*. The radial intensities distribution of Li-emission in the oxy-hydrogen flame as measured at the heights of 0.9 cm, 1.3 cm, 1.76 cm, 2.2 cm, 2.64 cm and 3.2 cm; curves 1—6, respectively. *b*. Schematic view of the flame used with the marked heights at which measurements were performed.

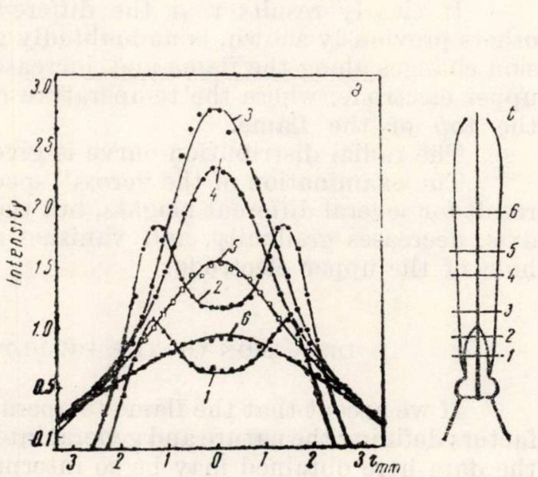


Fig. 6. — *a*. The radial intensities distribution of Li-emission in the oxy-acetylene flame as measured at the heights of 0.6 cm, 0.9 cm, 1.3 cm, 1.9 cm, 2.2 cm and 2.8 cm; curves 1—6, respectively. *b*. Schematic view of the flame used with the marked heights at which measurements were performed.

to the different excitation conditions existing in those regions of the flame. A more thorough discussion will be given in the next section of this exposition.

The measurements in the plasma-flame. Because the preliminary taking of the Li-spectra in the plasma-flame has shown the presence of a very strong background emission in the neighbourhood of the resonance line, all exposures were made here with an appreciably smaller slit width (15 μ) than in other experiments. The Li-spectra, in this case, were taken with the Hilger E 478 autocollimating spectrograph.

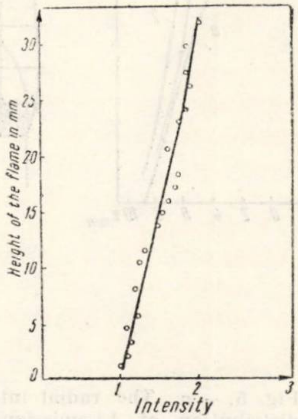


Fig. 7. — The axial intensities distribution of Li-emission in plasma-flame.

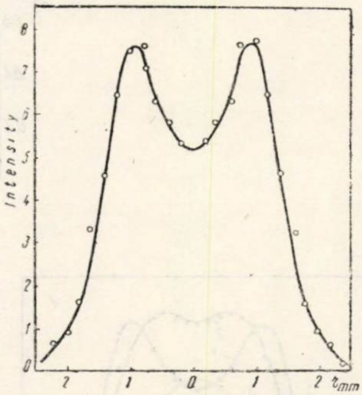


Fig. 8. — The radial intensities distribution of Li-emission in the plasma-flame.

Figure 7 shows the axial intensity distribution of the Li-emission in plasma-flame.

It clearly results that the difference between this curve and the others previously shown, is undoubtedly great. The intensity of the emission changes along the flame and increases gradually from the hole in the upper electrode, where the temperature reaches its highest value, toward the top of the flame.

The radial distribution curve is given in figure 8.

The examination of the "cross" spectrograms shows nearly the same result for several different heights, but the intensity minimum in the flame axis, decreases gradually, and vanishes at a height of 3.5 cm above the hole of the upper electrode.

DISCUSSION OF THE RESULTS AND CONCLUSION

If we accept that the flame temperature is one of the most important factors defining the nature and general intensity of the emission of the flame, the data here obtained may be so interpreted that the intensity distribution of Li-emission may be closely connected to the distribution of temperature in the flame source. Indeed, some other factors have to be also taken into account: the background emission of the flame, the possible chemical interaction between the flame and the substances investigated, which may also exert their proper effects. Our preliminary investigations showed, however, that in the region near the principal Li-resonance line there was no background emission on a practically perceptible level, for a rather large interval of wavelengths and exposure times. Outside the internal (blue) cone of the oxy-hydrogen and oxy-acetylene flames the presence of an emission due to the OH-radicals was observed, which may be of some importance because of the tendency of lithium to build up a very stable LiOH-compound.

By a comparison of our results obtained for the axial intensity distribution of the Li-emission (fig. 1, 2 and 3) with the values for the general distribution of the temperatures along the flames [4, 5] it can be concluded that the intensity maximum observed was situated just about at the heights corresponding to the temperature maximum of the flames. It must be emphasized that the shape of our curves intensity – height of the flame, points to a much more homogenous temperature distribution in the butane-air flame than that existing in the oxy-hydrogen and oxy-acetylene flame. This fact corresponds well to the measurements of the temperature distribution carried on by various other authors. [4, 5]

A decrease of the emission intensity was expected to arise in the hottest region of the oxy-hydrogen and oxy-acetylene flames, due to the relatively low ionization potential of lithium. Our results show, however, that the change in the degree of ionization was such as not to overthrow the here decisive influence of the emission intensity increase with the temperature. This may prove, as regards the well known data about the degree of ionization of Li-atoms on various temperatures, [6, 7] that even in this range the temperature, under our working conditions, has not passed beyond the value of 2500° (degree of ionization about 1% for concentration of 10^{-2} mole). The effect of the presence of foreign elements here observed seems to give a further support to such an explanation. To the extent the ionization process should be more effective in this case, one would expect, especially in the presence of the elements with lower ionization potentials, to have an increase in intensity due to the suppression of the Li-ionization, but this was not observed.

The inverted form of the curve representing the axial intensity distribution in the plasma-flame (fig. 7) related to the temperature distribution may be here explained just by the ionization of the atoms followed by a decrease in the intensity of Li-emission. (Some additional explanations will be given further on in this paper).

[4] B. Lewis and G. Von Elbe, *J. Chem. Phys.*, **11**, 75 (1943).

[5] H. P. Broida and G. T. Lalos, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1466 (1952).

[6] W. H. Foster, Ph. D. Theses, Massachusetts Institute of Technology, 1959.

[7] N. S. Poluektov and M. P. Nikolova, *Zavod. Lab.*, **25**, 263 (1959).

The radial intensity distribution can also find its explanation in the radial distribution of the temperature in the regions of the flames studied. Looking at figures 4, 5 and 6 one observes some curves showing a minimum of intensity in the flame axis, as well as other curves showing an intensity maximum. The reason for such a phenomenon is clear and may be of two kinds : 1° the low temperature of the flame at which the Li-emission is poor or, 2° the high temperature causing an ionization followed by a decrease in intensity. The additional works with Ba I and Ba II spectra, we performed with these flames, indicated clearly the existence of a lower temperature in the axial region of the first three flames at the heights where the spectra were taken, and a higher temperature for the plasma-flame source.

The form of the curves observed may be now interpreted in the following way : the intensity minimum in the flame axis was revealed by taking the "cross" spectra at the heights corresponding to a combustion zone (figures 4, 5 and 6) where the temperature has its lowest value. In going from the centre of the flame toward the periphery, the emission intensity increases, as one leaves the region of the inner cone and penetrates into the region of an intermediate or outer zone, where the temperature is much higher. By taking the "cross" spectra at greater intervals from top of flame, the radial emission intensity distribution changes and an intensity maximum appears in the axis of the flame. The decrease of the maximum value is caused by a decrease of the temperature along the flame.

The radial intensity distribution in the plasma-flame proves clearly the existence of a voluminous sheath situated at a well defined distance from the axis, where the emission has its maximum value. In going from the outer parts of the flame (where the temperature has its lowest value) a quite clear increase of the emission intensity until a certain distance from the axis was observed. Thereafter, by further lowering of the radius, i. e. by increasing the temperature, a sudden fall in the emission intensity follows. With the known data on the degree of ionization of Li-atoms, and bearing in mind that the temperature of the plasma-flame is not much lower even at bigger distances from the flame axis, this sudden intensity fall toward the axis may be explained as due to a strong ionization of Li-atoms in the inner parts of this flame.

In summarizing the materials here exposed, the following conclusions may be drawn :

1. The excitation of the principal resonance Li-line, under our working conditions, shows that the optimal region of Li-atom excitation was not exceeded in the case of all the three flames first investigated.

2. The decrease of the spectral emission, in the cooler regions, of the classical type flame investigated, can easily be put under control by an

appropriate choice of the emitting region of the flame. According to our results, this is especially important to be done in the flames of the oxy-hydrogen and oxy-acetylene type, where a very unbalanced axial intensity distribution of Li-emission was observed.

3. The plasma-flame as spectrochemical excitator could have some serious faults especially for the Li-determination, if by some appropriate methods the very important ionization process of Li-atoms would not be taken into account.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 765–770 (1965)

EINE METHODE ZUR ANWENDUNG VON PHOTOPAPIER UND FILM IN DER SPEKTRALANALYSE. SPEKTRALANALYSE IN DER MEDIZIN, BIOLOGIE UND TECHNIK *

LEO LORBER

Tanacskörut 23, Budapest, Ungarn

Eingegangen am 28. Dezember 1964

1) Es wird ein Vorschlag gemacht, statt Glasplatten Film und Photopapier anzuwenden, 2) eine Methode ausgearbeitet um Papier-Film für Spektralzwecke anwenden zu können, 3) das Verfahren gezeigt zur routinemäßigen spektralanalytischen Bestimmung von Körperflüssigkeiten und zur 4) einfachen spektrometrischen Bestimmung von Anionen in Flüssigkeiten.

Dieser Vortrag hat zwei Ziele. Erstens beschäftige ich mich mit dem Gebrauch von Photopapier und Film in der Spektralanalyse im allgemeinen, im zweiten Teil gebe ich einige Hinweise zu ihrer Anwendung bei Serienuntersuchungen in der Medizin, Biologie und Technik an.

In der Bildphotographie gebraucht man schon seit Jahrzehnten Photofilme statt Glasplatten und der Gebrauch von Papier wäre oft in diesem Gebiet der Photographie auch für Direktaufnahmen angenehm, was aber aus wohlbekannten Gründen unmöglich ist. Es gibt nämlich negative Bilder. Wo uns negative Aufnahmen entsprechen (Elektrokardiographie, Enzephalographie, Röntgenaufnahmen, verschiedene technische Aufgaben usw.), dort gebrauchen wir sie sehr gern.

Wir möchten uns nun kurz mit einigen Vorzügen der Photopapier- bzw. Filmmethode in der Spektralanalyse beschäftigen. Aber ich möchte schon jetzt betonen, zwar wird es weiter unten erörtert, daß das gewöhnliche Photopapier, bzw. Film zu unseren Zwecken völlig unbrauchbar ist.

Es ist bekannt, daß die von uns in Ungarn und in den meisten demokratischen Staaten verwendeten Spektralplatten aus dem Auslande stammen (Orwo, Agfa, Gaewert, Kodak, Ilford usw.). Das bedeutet nur bei uns im laufenden Jahr eine Devisenausgabe von fast einer halben Million Forints. Die Verhältnisse in den Freundschaftsstaaten müssen ungefähr dieselben sein. Da die Wissenschaft und Industrie in stetigem und großem Aufschwung ist, fordern sie immer mehr von diesem Material. Es gibt auch noch andere Gründe zu Gunsten des Papiers, bzw. Films, die wir später behandeln werden.

---

* Mitgeteilt auf der III. Konferenz für Spektroskopie. Bukarest, Dezember 1964.

Das Problem ist aber nicht ganz einfach. Nämlich beim Gebrauch von Papier, bzw. Film sind zwei besondere Aufgaben zu lösen, u. zw. eine photochemische und eine technische.

DIE PHOTOCHEMISCHE FRAGE UND IHRE LÖSUNG

Wie wir schon betont haben, sind für die Zwecke der Spektralanalyse die allgemein gebrauchten Photoemulsionen und dementsprechend die allgemein gebrauchten Photopapiere und Filme unbrauchbar. Diese sind nämlich nur für das sichtbare Gebiet des Spektrums sensibilisiert. Wie bekannt, liegen die wichtigsten Analysenlinien im ultravioletten Bereich des Spektrums. Die Emulsion muß daher ultraviolettempfindlich sein. Die von uns gefundene und angewandte Emulsion und demgemäß die aus derselben verfertigten Papiere und Filme arbeiten im ultravioletten Gebiet äußerst empfindlich. Wir gebrauchen schon lange mit gutem Erfolg die mit dieser Emulsion beschickten Papiere/Filme. Unseren Untersuchungen entsprechend sind die Filme empfindlicher, als die Agfa blau-extrahart Glasplatten; das angewandte Papier liegt kaum hinter der Empfindlichkeit von Agfa blau-extrahart. Wir bekommen mit kurzer Expositionszeit und schmaler Spalte sehr ausgesprochen noch die Silizium-, Phosphor-, Silber-Linien, im kurzen Ultraviolett in äußerst kleinen Konzentrationen.

DIE TECHNISCHE FRAGE UND IHRE LÖSUNG

Bei den Spektralaufnahmen wird immer die Spalte des Apparates auf die Photoplatte photographiert. Um exakt zu arbeiten müssen Spalte- und Plattenebene überall streng parallel laufen. Ohne dies entstehen Ungenauigkeiten, Verzerrungen usw. Mit der kleinen normalen Krümmung der Platten haben wir jetzt natürlich nichts zu tun. In dieser exakten Parallelität hat Papier/Film die guten Eigenschaften des Glasses nicht. Papier/Film krümmt sich leicht und es entstehen unangenehme Ungenauigkeiten. Professor Török und Wesprémy aus Ungarn—die mit sogenannten Positivfilmen arbeiten—lösten das Problem dadurch, daß sie die Filme mit Vakuum auf die Rückwand der Kassette pressen und dadurch das Einstellen in die Fokalebene sichern. Wir lösten das Problem mit einer äußerst einfachen Kassette (Rahmen). Die Rahmen können häuslich leicht verfertigt werden u. zw. auf folgende Weise. Da wir im allgemeinen mit 9 × 24 Platten (Kassetten) arbeiten, geben wir das Zahlenbeispiel auf diese Größe.

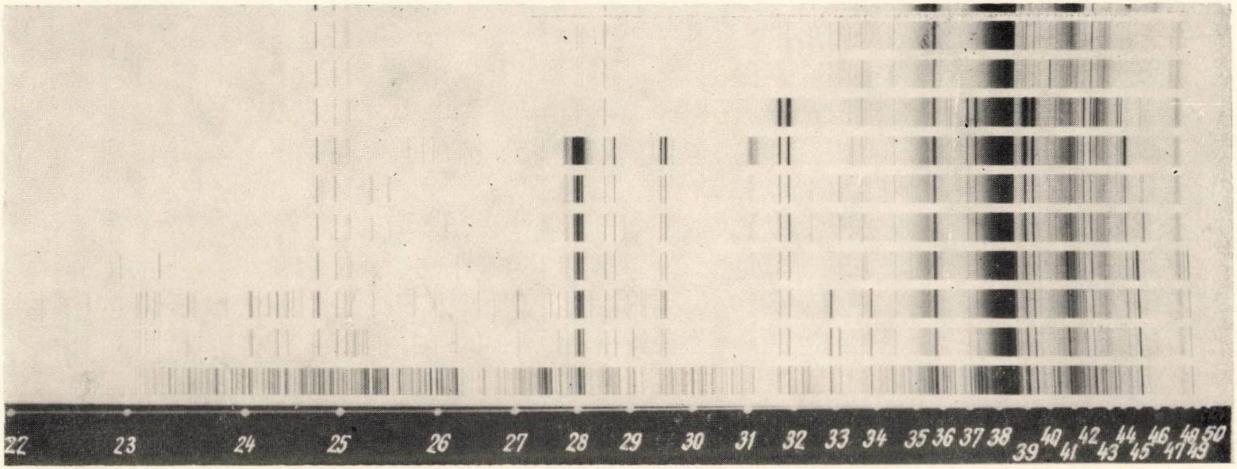

22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50

Abb. 1a

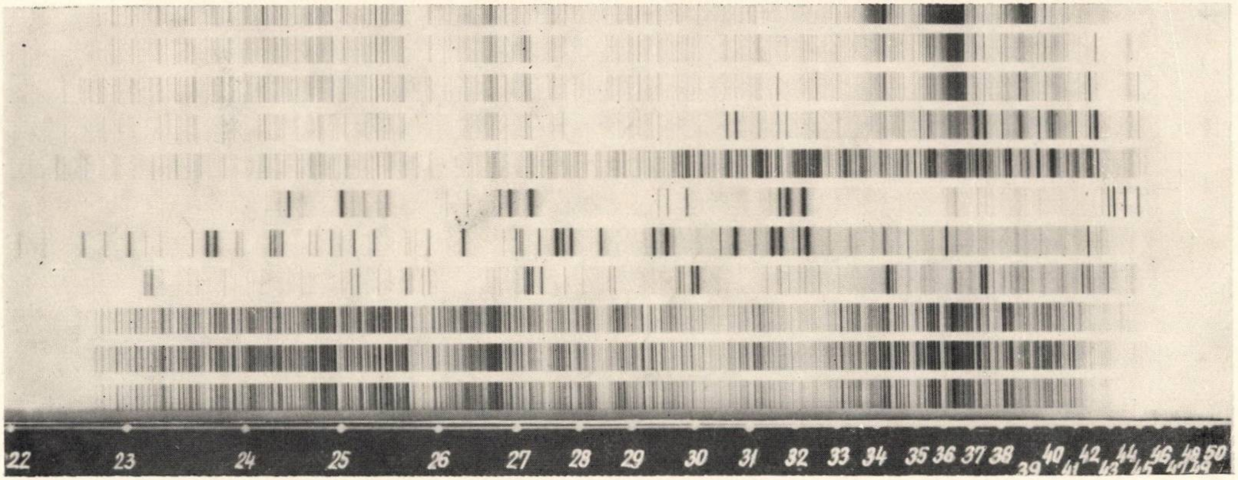

22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50

Abb. 1b

HERSTELLUNG VON HILFSKASSETTEN

Es wird aus Gelbkupferblech von 0,5 mm Dicke ein Stück von 100 × 245 mm mit präziser Quadratur herausgeschnitten. Auf den zwei Ecken einer schmalen Seite wird ein kleines Rechteck von 5 × 5 mm herausgeschnitten (siehe die Zeichnung). Das Blech kann dadurch leicht gefalzt werden. Nur die zwei langen und eine kurze Kante werden gefalzt, die andere kurze Seite wird leicht halbmondförmig ausgeschnitten. Nun haben wir unseren Rahmen (Hilfskassette) fertig. Die Falzung hält die auf 87 × 238 mm geschnittenen Papiere, bzw. Filmstreifen fest. Die genau geschnittenen Papier-Filme werden in diese Hilfskassetten hereingeschoben. Diese halten sie streng parallel. Die Hilfskassetten kommen auf den üblichen Platz der bisherigen Glasplatten, natürlich mit Papier oben.

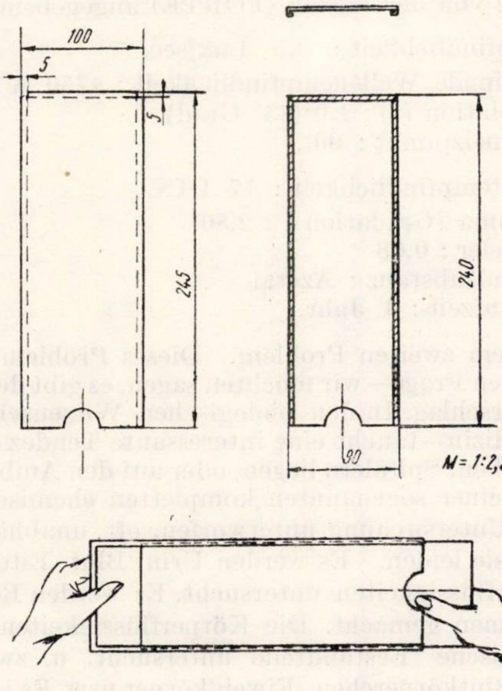


Abb. 2

Nach obiger Klarmachung können wir oft, und bei Serienanalysen fast immer, das teuere ausländische Photomaterial entbehren, und statt dessen die billigen, im Inlande herstellbaren Papier-Filme anwenden. Das Photopapier kostet ein Zehntel der Glasplatten, die Filme sind auch billiger. Bei uns in Ungarn wird Spektralpapier/Film schon von der Fabrik FORTE, in der Stadt Vác hergestellt. Als Vorzug möchte ich noch bemerken, daß wir unsere Befunde mit den Papier/Filmstreifen versehen können. Um den Befunden als Beilage zu dienen, können auch unsere Befunde auf die Rückseite des Papieres geschrieben werden. Die Dokumentation wird dadurch vereinfacht.

Fassen wir die Vorzüge nochmals zusammen : billig, in eigener Fabrik leicht herstellbar, zu Serienuntersuchungen sehr geeignet, Beigabe zu unserem Befunde, Einfachheit der Dokumentation, Unzerbrechlichkeit, große Empfindlichkeit.

Kurz noch die von der Fabrik (FORTE) angegebenen Daten :

Papier : Empfindlichkeit : 2,5 Lux/sec.
Maximale Wellenempfindlichkeit : 4750 Å
Gradation (γ) : 1,0 (45° Grad)
Schmelzpunkt : 90°.

Filme : Lichtempfindlichkeit : 17 DIN
Gamma (Gradation) : 2,80
Schleier : 0,08
Grundsubstanz : Azetat
Ablaufzeit : 1 Jahr.

Nun zu unserem zweiten Problem. Dieses Problem ist stark verknüpft mit der obigen Frage—wir möchten sagen, es gibt den Grund zu dem oben erörterten Vorschlag. In den biologischen Wissenschaften – hierher gehört auch die Medizin—taucht eine interessante Tendez auf. Die Patienten, die in den Kliniken, Spitälern liegen, oder auf den Ambulanzen erscheinen, werden heute einer sogenannten kompletten chemischen und physikalischchemischen Untersuchung unterworfen, oft unabhängig davon an welcher Krankheit sie leiden. Es werden Urin, Blut, Eiter und verschiedene andere Körperflüssigkeiten untersucht. Es werden Röntgen-, EKG-, EEG- usw. Aufnahmen gemacht. Die Körperflüssigkeiten werden hauptsächlich auf organische Bestandteile untersucht, u. zw. auf Zucker, Galle, Cholesterin, Blutkörperchen, Eiweißkörper usw. Es ist aber bekannt, daß die Lebensvorgänge (Krankheiten) sich nur im anorganischen Milieu abspielen. So entstehen z. B. die Konkremente (Gallenstein, Harnstein) aus organischen und anorganischen Bestandteilen, die Kristalloide Ca, Mg, PO_4, CO_3 usw. sind auch wichtige Bestandteile dieser Konkremente. Bei Bluttransfusion genügt oft eine Kristalloidlösung-Infusion.

Bei diesen sogenannten klinischen „Routine”-Untersuchungen spielen die Kristalloidanalysen bis heute doch nur eine ziemlich kleine Rolle. Die Ursache hierfür liegt darin, daß die routinemäßige Gesamtbestimmung *aller* organischer Bestandteile der Körperflüssigkeiten nach klassischen Methoden—praktisch undurchführbar ist. Die Flammenphotometrie beschränkt sich nur auf Ka-, Na-, Ca-Bestimmung. Bei Massenuntersuchungen ist auch diese Methode unbrauchbar. Nach unserer, weiter unten angegebenen Methode gibt es eine Möglichkeit, mit Hilfe unserer Spektralapparate die Frage zu lösen. Oft wäre es äußerst wichtig, die Kristalloide, bzw. deren Menge in den Körperflüssigkeiten zu kennen, da dies auch bei einigen Krankheiten wichtige Hinweise geben könnte. Nach dieser Methode werden Kationen einfach-Anionen mit einem „Griff" in den biologischen Flüssigkeiten leicht bestimmt.

Ein wichtiger Bestandteil dazu ist unser Papier/Film-Verfahren. Es arbeitet schnell, ist billig, leicht erhaltbar, ist nach unseren Erfahrungen halbquantitativ—mit geringer Vergrößerung (Lupe)—ablesbar. Die pathologischen Befunde sind leicht aufzufinden, da doch auf derselben Platte die meisten Spektren von gesunden Menschen stammen. Weiterhin nehmen wir auf jedem Streifen noch zwei Salzmischungen auf, die unter gesunden Bedingungen einem Maximum/Minimum-Kristalloidzustand entsprechen.

Vorläufig werden wir uns mit dieser halbquantitativen Methode begnügen, bis wir eine genauere ausarbeiten. Bei den Lebensvorgängen in der Medizin und in der Biologie nämlich, finden wir immer nur dynamische Vorgänge, dies bedeutet, daß im Lebenden alles in Bewegung ist und sich alles verändert. Zwei bei demselben Menschen gemachte Untersuchungen ergeben schon nach einigen Minuten ganz andere Zustände. So auch in den Kristalloidkonzentrationen. Weiterhin erwarten wir von diesen Routinebefunden nur, ob normale, oder krankhafte Zustände vorhanden sind. Ist diese Frage beantwortet, so können wir mit äußerster Pünktlichkeit mit unseren klassischen Methoden die Bestimmung nochmals anfertigen. Wir können dazu auch unseren Spektralapparat anwenden.

Und jetzt über den „Griff", mit welchem auch Anionen auf denselben Papierstreifen ablesbar sind.

Nach diesem „Griff" erhalten wir mit einer Aufnahme das Gesamtspektrogramm der Körperflüssigkeiten. Wir bekommen auf diese Weise die Kationen und auch die gewöhnlich vorkommenden Anionen auf einem einzigen Spektrogramm. Wir erhalten auf diese Weise folgende Elemente : Na, Ka, Ca, Mg, P, S, Chlorid, Si. Unter gegebenen Bedingungen auch andere Bestandteile. Auf unserem Papier/Film-Material erscheinen Spektrallinien noch tief unter 2300 Å. *Bestimmung der wichtigsten Anionen* : Chlorid und Sulfat sind Anionen, die am häufigsten in Körperflüssigkeiten vorkommen. (Die Phosphate sind am Spektrogramm direkt ablesbar). Wir wissen, daß Ag und Ba leicht spektrierbar sind und in großer Verdünnung aufgefunden werden können. Weiter ist es bekannt, daß die Anionen allgemein schwer bestimmbar sind : Vakuumröhre usw. Mit unserem „Griff" bestimmen wir Ag und Ba statt Chlorid und Sulfat auf folgende Weise. Es wird zur untersuchten Flüssigkeit—in der Hitze—eine entsprechende und wohl bekannte Menge von einer Mischung von $Ba(NO_3)_2$ und $AgNO_3$ in Salpetersäure hinzugefügt. Chlorid und Sulfat fallen aus. Die Lösung wird filtriert, das Filtrat wird spektrometrisch untersucht. Unsere Kontrollflüssigkeiten sind auf derselben Weise behandelt. Statt Chlorid und Sulfat finden wir entsprechende Ba/Ag-Verminderung im Spektrogramm. Die Methode wird später ausführlich veröffentlicht.

Ich möchte bemerken, daß die Papier-Methode als Bestimmungsmethode auch in der Agrikulturchemie und Metallurgie nützlich anwendbar ist (siehe Abbildung 1).

Nun zum Schluß, kurz über die von uns angewandte Arbeitsmethode. Auf heiße Kohlen (Grafit)-Elektrode geben wir von der Flüssigkeit 0,05 ml. Im allgemeinen haben wir mit unseren Körperflüssigkeiten nichts zu tun (nur Ag + $Ba(NO_3)_2$ hinzuzufügen). Sie können aber nach Bedürfnis konzentriert, zerstört sein usw. Nach einigen Sekunden spektrieren wir mit Wechselstromfunke C. : 9000 pF. I. : 0,8 mHy. Spaltbreite 15 mikr. Belichtungszeit : beim Film 10″, beim Papier 30″. Bei quantitativer Bestimmung auf Filmen mit einem inneren Standard z. B. Li. Entwicklungszeit mit Hartentwickler bei 20°: Film/Papier 4/10 Minuten.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 771 – 778 (1965)

INFRARED SPECTROSCOPICAL STUDY OF SUBSTITUTED DIPHENYL-HYDROXYACETYLHYDRAZIDES*

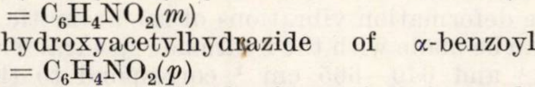
D. BÎRCĂ-GĂLĂŢEANU, CĂTĂLINA DEMETRESCU and PARASCHIVA VOLATIE

Polytechnic Institute "Gheorghe Gheorghiu-Dej", Bucharest

Received April 23, 1965

This paper is a study of 400 cm^{-1} – 4000 cm^{-1} absorption spectra of eight new HO-substituted aromatic hydrazides. Their spectra show up a hydroxyl-band shift towards smaller frequencies, as a result of molecular associations. The existence of several bands corresponding to degenerated vibrations, as well as to infrared inactive vibrations of the non-substituted benzene is observed. The bands corresponding to various aromatic ring substituents are identified, as well as various amide bands, some of them being double as a result of the interaction between the vibrations of the –CONH–NHCO-group.

On continuing to investigate the molecular structure of aromatic hydrazides by infrared techniques, in the present article the absorption spectra of eight new diphenyl-hydroxyacetylhydrazides are studied. The general formula of these hydrazides is :



$$R-CH=C\begin{cases}NH-CO-C_6H_5\\CO-NH-NH-CO-C(OH)(C_6H_5)_2\end{cases}$$

1. Diphenyl-hydroxyacetylhydrazide of α-benzoylaminocinnamic acid : $R = C_6H_5$

2. Diphenyl-hydroxyacetylhydrazide of α-benzoylamino-*m*-nitrocinnamic acid : $R = C_6H_4NO_2(m)$

3. Diphenyl-hydroxyacetylhydrazide of α-benzoylamino-*p*-nitrocinnamic acid : $R = C_6H_4NO_2(p)$

4. Diphenyl-hydroxyacetylhydrazide of α-benzoylamino-*o*-chlorocinnamic acid : $R = C_6H_4Cl(o)$

5. Diphenyl-hydroxyacetylhydrazide of α-benzoylamino-*p*-dimethylaminocinnamic acid : $R = C_6H_4N(CH_3)_2$ (p)

6. Diphenyl-hydroxyacetylhydrazide of α-benzoylamino-*p*-metoxycinnamic acid : $R = C_6H_4OCH_3$ (p)

---

* Paper read at the 3rd Conference of Spectroscopy, held in Bucharest, December 1964.

7. Diphenyl-hydroxyacetylhydrazide of α-benzoylamino-*o*-acetoxy-cinnamic acid : $R = C_6H_4OCOCH_3$ (*o*)

8. Diphenyl-hydroxyacetylhydrazide of α-benzoylamino-styryl-acrylic acid : $R = CH = CHC_6H_5$

This study aims at interpreting the absorption bands so that conclusions on the molecular structure of these hydrazides may be drawn. The hydroxyl band-shift for the solids having a greater number of atoms in the molecule is particularly analysed.

EXPERIMENTAL PART

The hydrazides whose spectra are studied here have been synthetized by the decyclization of the corresponding oxazolones following the activity of the diphenyl-hydroxyacetic hydrazide. The resulting crystalline derivates underwent subsequent recrystallization from ethanol in order to get spectroscopically pure products.[1]

The absorption spectra of these hydrazides were obtained on a UR-10 automatic-recording, double fascicle spectrophotometer exploring the 400–5000 cm^{-1} spectral region. The substances, being n solid state, have been studied as dispersions in KBr disks. Some of the experimentally derived spectra are illustrated in figure 1. Under the same conditions and using the same spectral device the spectrum of the diphenyl-hydroxyacetic acid hydrazide, used as reference spectrum, has also been obtained.

DISCUSSION OF THE RESULTS

Use is made in the present paper of the conclusions reached in some of our previously published works.[2,3] The above mentioned reference spectrum is also used as are several data taken from the existing scientific literature on this subject.

We first consider the bands corresponding to vibrations of the aromatic nucleus. The spectra of these aromatic hydrazides include, beside the corresponding bands for the four infrared active vibrations of benzene, several other bands corresponding to inactive vibrations both in infrared and in the Raman spectrum. Hertzberg numbering of vibrations has been used.[4]

As to the deformation vibrations of the aromatic ring, the following assignments can be made with the hydrazide spectra. The distinct bands at 400–410 cm^{-1} and 640–665 cm^{-1} correspond to the two out-of-plan

---

[1] M. Vanghelovici and Cătălina Demetrescu, *Studii şi Cercetări Chim., Acad. R.P.R.* **8**, 79 (1961).

[2] D. Bîrcă Gălăţeanu and Cătălina Demetrescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 203 (1964).

[3] D. Bîrcă-Gălăţeanu, N. Niţescu and Cătălina Demetrescu, *Rev. Roumaine Phys.*, 6 (1965).

[4] G. Hertzberg "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. Van Nostrand Company, New York, 1959, p. 118.

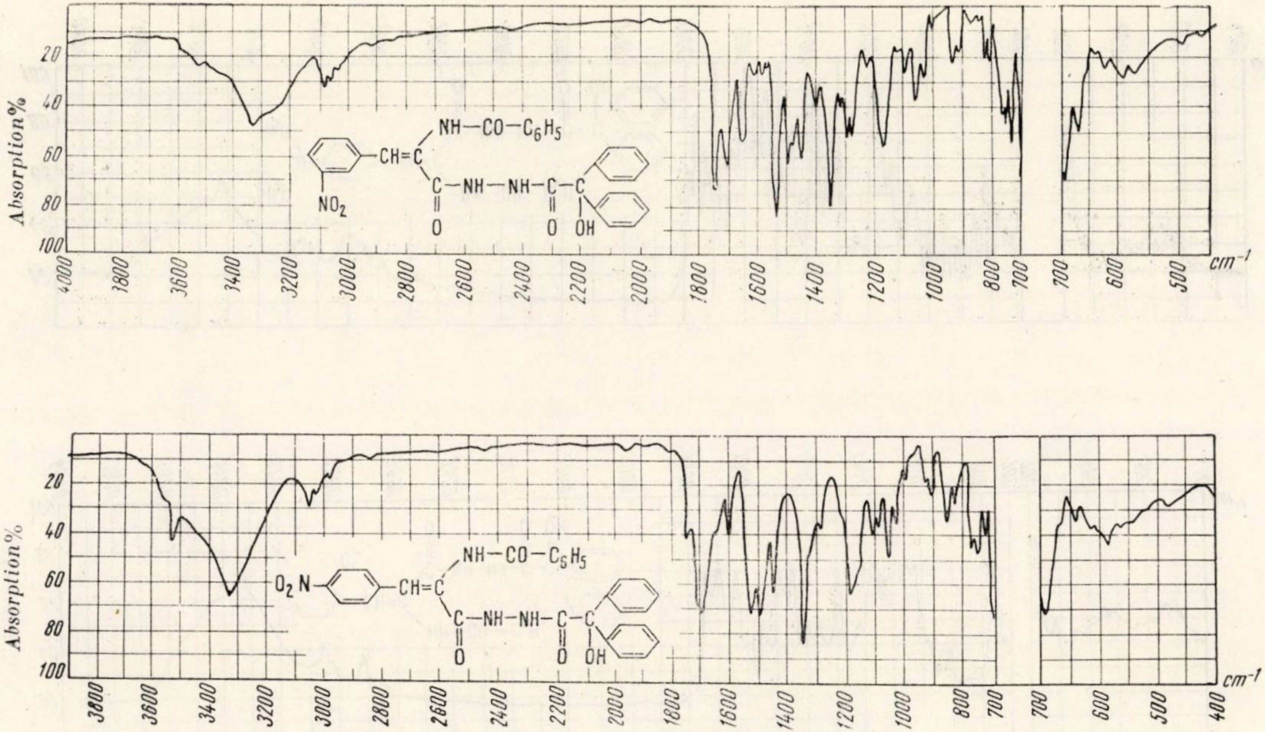


Fig. 1. — Infrared spectra of some substituted diphenyl-hydroxyacetylhydrazides.

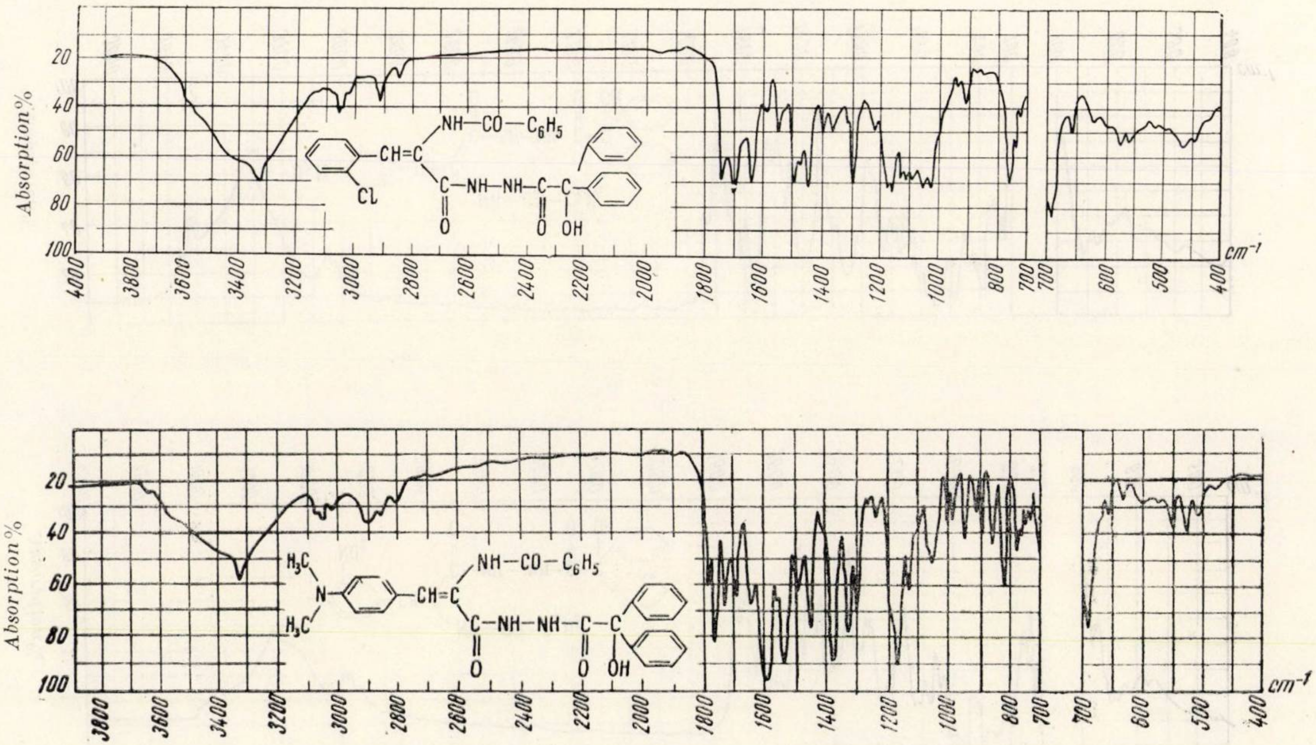


Fig. 1. — Infrared spectra of some substituted diphenyl-hydroxyacetylhydrazides.

deformation vibrations ν_{20} and ν_8 respectively. Some of the bands can be assigned to in-plan deformation vibrations. Thus the 1000 cm^{-1} band corresponds to the ν_2 breathing vibration, while the bands between 1030 and 1355 cm^{-1} may be assigned to the symmetrical ν_6 and ν_9 vibrations.

Two bands can also be distinguished – one at 1450 cm^{-1} and another one at 1470–1475 cm^{-1} assignable to the ν_{13} vibration – degenerated in the case of nonsubstituted benzene. In the present case degeneration is eliminated, so that the former band corresponds to the ν_{13} symmetrical vibration, while the latter corresponds to the asymmetrical one. The ν_{20}, ν_8 and ν_9 vibrations are inactive at benzene both in infrared and in the Raman spectrum.

Several bands corresponding to C–H vibrations of the aromatic nucleus have been identified in the spectra of these hydrazides. Thus the bands at 3030 cm^{-1} and 3060–3080 cm^{-1} are assigned to the ν_1 and ν_2 stretching vibrations, respectively; the vibrations in the 690–700 cm^{-1} and 970–980 cm^{-1} range are assigned – the former to the ν_4 vibration and the latter to the ν_7 one, both of them being out-of-plan deformation vibrations. To several out-of-plan deformation vibrations are also assigned the bands in the 850–860 cm^{-1} and 880–895 cm^{-1} range, i. e. to the ν_{11} symmetrical vibration and to the ν_{11} asymmetrical one respectively, the ν_{11} vibration being twice degenerated with the non-substituted benzene. The bands corresponding to four benzene ring C–H in-plan deformation vibrations, have also been identified, the band at 1035–1040 cm^{-1} being assigned to the ν_{14} vibration, while three bands situated between 1100–1200 cm^{-1} are assigned to the ν_{10}, ν_{17}, and ν_3 vibrations, as indicated in table 1.

All eight aromatic hydrazides have the hydroxyl-group included in their molecules. Within the spectra of these hydrazides, the band corresponding to this radical is situated between 3320–3360 cm^{-1}, its shift towards smaller frequencies being the result of molecular association.

The absorption spectra of hydrazides (2) and (3) having the nitro (NO_2) radical included in their molecule show two intense bands each, one at 1350–1355 cm^{-1}, assigned to the symmetrical NO_2-group stretching vibration, while the other one, between 1520–1535 cm^{-1} is assigned to the asymmetrical stretching vibration of the same group. The band corresponding to the NO_2-group deformation vibration situated at about 1910 cm^{-1} has also been identified. These bands are not identified with the other six hydrazides which do not include the NO_2-group. These hydrazides, as well as other aromatic nitrates, have the bands corresponding to the NO_2-group stretching vibrations shifted towards smaller frequencies as compared to the primary alkyl-nitro-derivatives. Thus Postolec and Mathieu[5] consider that with alkyl-nitro-derivatives the corresponding bands are situated at 1375 cm^{-1} for the symmetrical vibration and at 1560 cm^{-1} for the asymmetrical one. Nevertheless, according to Shechter

---

[5] Marcelle le Postolec and Jean-Paul Mathieu, *Chem. Rev.*, 254, 1800 (1962).

Table 1

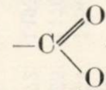
Absorption bands in the spectra of substituted diphenyl-hydroxyacetylhydrazides α = absorption%

1		2		3		4		5		6		7		8		9		Assignment
$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	α	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	α	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	α	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	α	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	α	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	α	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	α	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	α	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	α	
						410	40	405	21	400	34					403	39	$\nu_{20} r\ \delta \perp$
		440	10			420	44											
466	26	460	11			465	52			445	32	450	29					
480	26			485	28	475	54	480	24	475	38	470	34			467	31	
495	24	495	16									495	28					
515	23			520	30			510	33	515	53	515	34			522	33	
								530	40	535	48							
				545	36	560	54			550	54	545	40			548	30	
565	37	575	26	560	36	575	55	555	38	560	54	570	44					
		595	28	590	44							595	62					
		600	27	605	38			600	29	600	50	615	65	615	25			Am VI
630	34	625	26	620	36	625	46	635	27	635	46	625	46	635	38	632	72	
		640	18	645	34	660	52	660	34	660	60	665	45					ν_8 C−C st.
665	29	670	50	675	36			670	34	675	51	685	72			680	66	
690	78	695	69	695	72	695	84	690	78	690	87	695	87	690	78	702	97	ν_4 C−H $\perp$
730	28	740	56	725	40	730	46	725	35	725	55	730	61			735	55	AmV N−H $\perp$
750	54	755	46	755	48	740	58	740	37	740	68			755	57	750	76	Am IV
						760	68	760	43	765	61	765	80			760	92	
770	62	770	42	770	44	765	71	775	48	795	30	775	62	780	42	783	49	
780	42	810	22					800	20	805	20	800	42					
830	11	825	20	825	28			820	63	815	24							
845	8			855	35	850	30	850	31	840	64	840	24	840	18	850	40	
												850	26					
		870	6			875	28	860	45	875	20	860	35					ν_{11} C−H $\perp$ s
						895	27	890	40			880	28					ν_{11} C−H $\perp$ as
910	22	910	17	910	24	915	40	910	32	910	48	910	60	910	24	912	69	
940	14	935	22	930	18	935	34	925	18			930	44			940	28	
950	18							950	42	960	26	945	32			970		
						980	42	990	36	980	24	975	26	980	40	985		ν_7 C−H $\perp$

1000	18	1005	10	1005	18	1005	54	1005	34	1005	32	1005	36	1005	22	1005	55	ν_2 C–C st
1030	35	1030	28	1030	30	1035	74	1035	40	1030	71	1030	53	1030	43	1020	86	ν_{14} C–H $\delta\|$
1060	39	1060	38	1060	50	1060	75	1050	52	1045	70	1050	41	1060	44	1070	58	
1095	34	1095	26	1090	38	1095	70	1100	40	1090	50	1090	40	1095	34	1105	37	
1110	27	1120	18	1110	42	1115	71	1110	40	1110	54	1110	42	1120	34	1120	34	ν N–N
1130	31					1130	70	1130	64	1120	42	1140	34					ν_{10} C–H $\delta\|$
1160	50	1170	56			1165	76	1170	92	1160	88	1160	74	1170	62	1155	68	ν_{17} C–H $\delta\|$
										1180	94	1180	72					ν C–o
1185	52			1190	64	1180	74	1200	85									
1230	22	1225	24			1230	51	1235	34			1220	58					Am III
1290	50	1280	22	1290	38	1280	46	1260	28	1260	94	1260	80	1270	34	1255	37	
1300	54	1300	54			1295	71	1300	75	1295	82	1300	63	1295	40	1282	60	
1325	32	1320	40	1310	37	1320	47	1325	80	1315	78	1310	72	1325	42			
		1355	80	1350	85													NO_2 st. s.
1375	34					1365	51	1380	90	1370	54	1370	88	1370	29	1330	42	ν_9
1405	41	1405	42	1390	24	1400	51			1405	59	1400	46	1400	34	1405	60	
1450	56	1450	62	1450	65	1450	74	1450	78	1450	82	1450	80	1450	62	1455	80	ν_{13} C–C st. s.
		1480	55			1470	65	1470	52			1475	72					ν_{13} C–C st. as.
1495	60	1495	64	1495	75	1490	72	1495	64	1495	82	1495	84	1495	56	1502	88	
										1515	86					1514	87	
		1535	84	1520	72													NO_2 st. as.
1560	27	1570	24			1575	30	1560	66	1570	65							Am II
1575	18	1580	28			1590	43					1580	54					
1600	34	1605	28	1600	40	1605	45	1600	97	1600	96	1605	78	1600	56	1610	50	
1650	69					1640	72	1650	68	1640	87	1640	84	1635	78			Am I
1665	32					1670	52	1690	66			1670	90			1663	99	
1700	72	1700	64	1690	72	1705	74	1710	51	1700	89	1710	95	1700	68			
1745	71	1745	74	1745	42	1750	70	1730	68	1740	87	1735	78	1740	64	1750	29	
								1785	59			1800	86					C=o
						2845	29	2860	33	2835	56							
						2920	38	2910	36	2930	58	2925	46			2940	49	
3000	22			2980	18							3000	49	2995	20	2985	55	
3030	29			3030	24			3030	30			3030	54			3030	67	ν_1C–H st.
3050	31	3060	30	3055	30	3055	43	3055	35	3060	67	3055	56	3050	4	3060	87	
		3080	33	3100	21			3080	33							3070	89	ν_{12} C–H st.
3330	66	3340	48	3320	64	3325	72	3330	58			3365	78	3340	55	3318	92	OH; N–H st.
		3530	25	3525	44											3585	19	

and Sheppard,[7] as well as to Bellamy,[6] in case of the nitro-group attached to an ethylene double bond, these bands are also shifted towards smaller frequencies, so that the band-shifts with aromatic compounds can be assigned to the conjugation with the aromatic ring.

The spectra of the eight hydrazides show a group of bands characteristic for the vibrations of the —CONH—NHCO-group made out of two secondary amide groups linked together. Like the compounds whose spectra have been investigated in a previous work, [2] amide bands of various types can be identified in the spectra of those hydrazides. Thus the intense bands between 1640—1700 cm^{-1} are considered to be amide I ($C = O$) band. In the 1535—1570 cm^{-1} range is also the amide II band assigned to the N—H in-plan deformation vibration; the amide III band, corresponding to the C—N stretching vibration, shows at 1230—1270 cm^{-1}, while the amide IV band assigned to the $O = C$—N-group deformation vibration can be observed at 740—770 cm^{-1}. The band at 725 cm^{-1} can be considered an amide V band assigned to the N—H out-of-plan deformation vibration, while the band at 600—615 cm^{-1} present with six of the eight hydrazides can be considered as amide VI band. As a result of the interaction between the vibrations of the same kind of the two amides of the —CO—NH—NH—CO-group, the first four amide bands which are also the most intense amide bands, are double. We consider the doubling of the band as a result of this interaction and not of isomerization. In a previous paper, [2] where the spectra of two isomeric hydrazides are investigated, it may be seen that the spectral shift of an amide band of the same kind with the two isomers is either zero, as in most cases, or of the order of experimental errors. On the other hand, the compounds have been spectroscopically investigated in solid state which does not allow the mesomeric form.

It is to be noted that the  $-C\langle^{O}_{O}$ -group containing hydrazides shows one more band situated between 1700-1800 cm^{-1} assigned to the carbonyl in this group. The 1180 cm^{-1} band, present only in the spectra of the two C—O— containing hydrazides, is assigned to this link while the band at 1110—1120 cm^{-1} existing in the spectra of the eight hydrazides is assigned to the N—N bond.

To sum up, it may be said that almost all bands present in the spectra of the investigated hydrazides could have been explained, thus acknowledging their chemically determined molecular structure. We must add that these compounds are characterized by a marked antiphthisic and antihelminthic activity.

We hereby express our deep gratitude to Academician Professor I. Murgulescu, Chairman of the Academy of the Socialist Republic of Rumania, for having given us the opportunity to obtain these spectra in the Physical Chemistry Laboratory of the Academy of the Socialist Republic of Rumania.

---

[6] L. J. Bellamy, "Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen, London, 1962, p. 299.

[7] Shechter and Sheppard, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3617 (1954).

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 779–783 (1965)

DEFORMATIONSSCHWINGUNGEN DER AMINGRUPPEN IN ANILIN-KOMPLEXEN*

ERICA HAMBURG

Aus dem Chemischen Institut der Akademie der Sozialistischen Republik Rumänien, Cluj

Eingegangen am 17. Februar 1965

Auf Grund des Urey-Bradley Potentials wurden die vier Deformationsschwingungen der NH_2-Gruppen von $CuCl_2$. (Anilin)$_2$ nach einer Methode von Nakagawa berechnet. Da die Diagonalelemente der G-Matrix für diese Schwingungsarten viel größer als die gemischten Elemente sind, konnten letztere in erster Näherung vernachlässigt werden. Die gefundenen und berechneten Frequenzen wurden in einer Tabelle angegeben, welche außerdem die Frequenzen einiger ähnlicher komplexer Substanzen mit verschiedenen Metallen oder veränderten Anionen enthält. Die Identifizierung der 4 Absorptionsmaxima mit Hilfe der Normalkoordinatenanalyse und in erster Reihe der sehr markanten NH_2-Nick-Bande bei 1070 cm^{-1}, erleichtert die IR-Spektralanalyse vieler NH_2-haltiger Metallkomplexe.

EINFÜHRUNG

Die Normalschwingungen der NH_3-Ligandengruppe in Komplexverbindungen wurden schon berechnet.[1, 2] Für das Studium der Infrarotspektren organischer oder komplexer Verbindungen sind auch die vier Deformationsschwingungen der NH_2-Gruppe von großem Interesse. Von diesen 4 Schwingungen wurde bisher nur die NH_2-bending (NH_2-Scheren-) Schwingung von verschiedenen Autoren eindeutig bestimmt. Über die drei übrigen Deformationsschwingungen (ρ_ω, ρ_τ, ρ_r) gibt es in der Literatur sehr verschiedene Meinungen.

Wir werden uns in dieser Arbeit auf das Studium der NH_2-Deformationsschwingungen in Metallhalogenidkomplexen des Anilins beschränken.

---

* Mitgeteilt auf der III. Konferenz für Spektroskopie. Bukarest, Dezember 1964.

[1] S. Mizushima und I. Nakagawa, *Nippon Kagaku Zasshi*, **80**, 124 (1959); *Chem. Abstr.*, **53**, 6757 (1959).

[2] E. P. Bertin, I. Nakagawa, S. Mizushima, T. Y. Lane und J. V. Quagliano, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 525 (1958).

EXPERIMENTELLES

Die IR-Spektren von 400—3600 cm^{-1} wurden mit einem selbstregistrierenden Zweistrahl-Prismenspektrometer Typ UR-10 der Firma VEB Carl Zeiss, Jena, ausgerüstet mit LiF-,NaCl- und KBr-Prismen, aufgenommen. Die Substanzen wurden nach bekannter Methode in KBr eingebettet.

Die Genauigkeit der Frequenzangaben beträgt im mittleren Bereich 3—5 cm^{-1}, bei tieferen Werten 2—3 cm^{-1}.

Die Komplexverbindungen deren einige Absorptionsmaxima in Tabelle 3 aufgeführt sind, wurden nach der angegebenen Literatur [3] hergestellt.

Die Deformations-(Knick)-Schwingungen der —NH_2-Gruppe

a) δNH_2 (Scherenschwingung)

Diese Schwingung befindet sich in Anilin bei 1620 cm^{-1}. Es ist bekannt, daß sie sich gegen niedrigere Wellenzahlen verschiebt, wenn ein Metallatom an das Stickstoffatom gebunden ist. Für $HgNH_2Cl$ findet Mizushima[4] den Wert 1543 cm^{-1}.

Im Falle von Tioharnstoff befindet sich diese Bande[5] bei 1625 cm^{-1} und in Metall-Tioharnstoff-Komplexen fand Yamaguchi[6] sie bei 1580 cm^{-1}.

b) ρ_ω , ρ_τ , ρ_r -Schwingungen (Nick-, Torsions-, bzw. Schaukelschwingungen).

Diese wurden bisher nur für $HgNH_2Cl$ berechnet. Die Twisting-Torsionsschwingung ist in dieser Verbindung infrarot-inaktiv. Die übrigen Schwingungen befinden sich bei 1022 bzw. 688 cm^{-1}.

Deformationsschwingungen der —NH_2-Gruppe in $CuCl_2$ (Anilin)$_2$

Die 4 Knickschwingungen der NH_2-Gruppe im Komplex wurden mit Hilfe des Urey-Bradley-Potentialfeldes auf Grund der von Ichiro Nakagawa und Mitarb.[7] angegebenen **G**- und **F**-Matrixdiagonalelemente berechnet. Nakagawa hat die angegebenen Matrixelemente für die Feststellung der CH_2-, CH_3-Deformationsschwingungen, so wie auch für NH_3-Deformationsschwingungen in Metall-Ammin-Koordinationskomplexen verwendet.

Das benutzte Modell, seine Inner- und Symmetriekoordinaten, sind in Abbildung 1 sichtbar. Hier bedeutet X das Kupfer und Y das Benzolmolekül. Um die Berechnungen zu vereinfachen, betrachten wir das

---

[3] A. Destram, *Bull. Soc. Chim. France*, (2), **30**, 482 (1878); A. Saglier, *Compt. rend.*, 1423 (1888); Th. W. Richards und F. Ch. Moulton, *Proc. Amer. Acad. Arts. Sci.*, **23**, 87(1896); J. V. Dubski und A. Rabas, *Chem. Zentr.*, **1929**, II. 3018; D. Tombeck, *Compt. rend.*, **126**, 968 (1898).

[4] S. Mizushima, *J. chem. Phys.*, **25**, 1006 (1956).

[5] R. B. Penland, S. Mizushima, C. Curran und J. V. Quagliano, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1575 (1957).

[6] A. Jamaguchi, R. B. Penland, S. Mizushima, T. Y. Lane, C. Curran und J.V. Quagliano, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 527 (1958).

[7] I. Nakagawa und S. Mizushima, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 589 (1955).

Benzolmolekül wie ein einziges sogenanntes „Atom", dessen Masse in einem Punkt konzentriert ist.

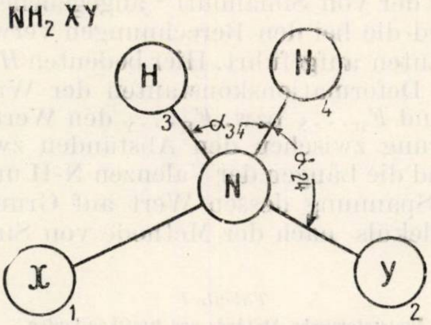


Abb. 1. — Modell des Moleküls $CuCl_2$ $(Anilin)_2$, seine Inner- und Symmetriekoordinaten.

INNERKOORDINATEN:

$R_1 = \Delta R_{NX}$; $R_5 = \Delta\alpha_{12}$;

$R_2 = \Delta R_{NY}$; $R_6 = \Delta\alpha_{34}$

$R_3 = R_4 = \Delta R_{NH}$; $R_7 = \Delta\alpha_{13}$;

$R_8 = \Delta\alpha_{24}$.

SYMMETRIEKOORDINATEN:

NH_2 bending	$\Delta(4\alpha_{34}-\alpha_{13}-\alpha_{14}-\alpha_{23}-\alpha_{24})\sqrt{20}$;
NH_2 wagging	$\Delta(\alpha_{13}+\alpha_{14}-\alpha_{23}-\alpha_{24})/2$;
NH_2 twisting	$\Delta(\alpha_{13}-\alpha_{14}-\alpha_{23}+\alpha_{24})/2$;
NH_2 rocking	$\Delta(\alpha_{13}-\alpha_{14}+\alpha_{23}-\alpha_{24})/2$.

Die Säkulargleichung wurde mit Hilfe der Wilsonschen **FG**-Matrixmethode aufgestellt, wonach

$$|\mathbf{GF} - \mathbf{E}\lambda| = 0.$$

Hier bedeuten **G** und **F** die Elemente der kinetischen bzw. der Potentialenergie-Matrix. In unseren Rechnungen nehmen wir nur jenen Teil des Moleküls in Betracht, welcher direkt mit der NH_2-Gruppe in Verbindung ist. Nakagawa [8] hat bewiesen, daß im Allgemeinen wenig Zusammenhang zwischen den H-Deformationsschwingungen und den übrigen Gerüstschwingungen des Moleküls besteht.

Die diagonalen Elemente G_{ss} der Matrix **G** enthalten den reziproken Wert des Atomgewichts von H, μ_H. Dieser Wert ist sehr hoch im Vergleich zu dem Reziprokgewicht der schwereren Atome. Deswegen vernachlässigen wir die gemischten Elemente der **G**-Matrix in unserer annäherenden Berechnung der H-Deformationsschwingungen.

---

[8] I. NAKAGAWA, *J. Chem. Soc. Japan*, **75**, 178, 535 (1954).

Im Falle der F-Matrix hängt das Verhältnis der Diagonalelemente zu den gemischten Elementen von der Natur der Potentialfunktion ab. Nakagawa [8] hat die Diagonalelemente der F-Matrix auf Grund des Urey-Bradley-Potentials in der von Simanouti [9] angegebenen Form aufgestellt.

In Tabelle 1 sind die bei den Berechnungen verwendeten Werte der verschiedenen Konstanten aufgeführt. Hier bedeuten H_{HNH} und H_{HNX} bzw. H_{HNY} den Wert der Deformationskonstanten der Winkel HNH, HNX und HNY ; $F_{\mathrm{H}\cdots\mathrm{H}}$ und $F_{\mathrm{H}\cdots\mathrm{X}}$ bzw. $F_{\mathrm{H}\cdots\mathrm{Y}}$ den Wert der Kraftkonstanten für die Veränderung zwischen den Abständen zweier ungebundener Atome, R_{H} und R_{X} sind die Längen der Valenzen N-H und N-X ; k bedeutet die innermolekulare Spannung dessen Wert auf Grund der Symmetrieeigenschaften des Moleküls nach der Methode von Simanouti [9] berechnet wurde.

Tabelle 1

Interatomische Abstände und Kraftkonstanten

Interatomische Abstände in Å	Deformationskonstanten H in 10^5 dyn/cm	Repulsionskonstanten F in 10^5 dyn/cm
R_{NH} 1,02	H–N–H 0,54	H. . .(N). . .H 0,06
R_{NX} 2,00	H–N–X 0,18	H. . .(N). . .X 0,10
R_{NY} 1,45	H–N–Y 0,21	H. . .(N). . .Y 0,60

$k = -0{,}04 . 10^{-11}$ dyn/cm

Die Werte dieser Konstanten haben wir aus in der Literatur befindlichen Angaben für analoge Verbindungen genommen.[8,10] Die Werte R_{H} und α_{34} konnten direkt aus dem Spektrum nach einer Methode von Barbinok berechnet werden.[11]

Mit Hilfe dieser Konstanten und der von Nakagawa[8] angegebenen Matrix-Diagonalelemente G_{ss} und F_{ss} erhielten wir folgende Säkulargleichung :

Tabelle 2

Die erhaltene Säkulargleichung und ihre Lösungen

$$\lambda^4 - 2{,}756\,\lambda^3 + 2{,}460\,\lambda^2 - 0{,}844\,\lambda + 0{,}087 = 0$$

λ $(= 4\,\pi^2 c^2)$	ν (cm^{-1})
$\lambda_1 = 1{,}400$	$\nu_1 = 1542$
$\lambda_2 = 0{,}674$	$\nu_2 = 1070$
$\lambda_3 = 0{,}460$	$\nu_3 = 884$
$\lambda_4 = 0{,}222$	$\nu_4 = 612$

Die erhaltenen annähernden Werte der Lösungen dieser Gleichung vierten Grades sind ebenfalls in Tabelle 2 sichtbar.

In Tabelle 3 sind die berechneten und gefundenen Werte der Absorptionsbanden in cm^{-1} für NH_2-Deformationsschwingungen des $CuCl_2 \cdot (\text{Anilin})_2$

---

[9] T. Simanouti, *J. Chem. Phys.*, **17,** 245 (1949).

[10] K. Nakamoto, „Infrared spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons Inc., New York-London, 1963, S. 282.

[11] M. S. Barbinok, *Zhur. Neorg. Khim.*, **4,** 851 (1961).

Tabelle 3

IR-Absorptionsmaxima der NH_2-Deformationsschwingungen in einigen Metallhalogenidkomplexen des Anilins, cm^{-}

VERBINDUNG	$\delta(NH_2)$	$\rho_\omega(NH_2)$	$\rho_\tau(NH_2)$	$\rho_r(NH_2)$
$CuCl_2$(Anilin)$_2$ Berechnet	1542	1070	884	612
$CuCl_2$(Anilin)$_2$ Gefunden	1572	1085	900	615,535
$CuBr_2$(Anilin)$_2$ ”	1572	1087	900	615,535
Cu^ICl_2.Anilin ”	1585	1062	890	570,533
$ZnCl_2$(Anilin)$_2$ ”	1577	1104	900	615,535
PbJ. Anilin ”	1569	1010	895	534
$HgCl_2$(Anilin)$_2$ ”	1582	1070	902	617,537
$CuSO_4$(Anilin)$_2$ ”	1607	1070	900	615,535

Moleküls, sowie auch einiger Metallhalogenid-Komplexe mit Anilin zusammengestellt und zugeordnet.

Im IR-Spektrum von C_6H_5NH HgCl erscheinen diese Banden nicht. Damit haben wir einen empirischen Beweis dafür, daß sie den Schwingungen der NH_2-Gruppe angehören.

Nakagawa fand im Falle von CH_2, daß die Deformationsbanden in folgender Größenordnung aufeinander folgen:

CH_2 bending $>$ CH_2 wagging $>$ CH_2 twisting $>$ CH_2 rocking.

In ähnlicher Reihenfolge bezeichnen wir dann die Absorptionsbanden von 1542, 1070, 884 und 612 cm^{-1} als bending (Scheren-), wagging (Nick-), twisting (Torsions-) und rocking (Schaukel-) Schwingungen.

Die sehr intensive ρ_ω-NH_2 Bande zwischen 1050 – 1100 cm^{-1} konnte bisher von uns in einer sehr großen Anzahl von Spektren komplexer Metallhalogenid-Verbindungen der aromatisch gebundenen Amingruppe beobachtet werden. Sie wurde auch von A. Radzikowsky [12] in Spektren von Amin und N-Methylgruppen enthaltenden Metallhalogenid-Komplexen gefunden und der NH_2 wagg.-Schwingung zugeordnet. Dies ist in guter Übereinstimmung mit unseren Rechnungen.

Wir können daher diese Bande als sehr bezeichnend für aminhaltige komplexe Substanzen betrachten, und ihre Identifizierung wird durch die starke Intensität und markante Form sehr erleichtert.

Wir haben in dieser Arbeit Metall- und Anionempfindlichkeit der ρ_ω-, ρ_τ- und ρ_r-Banden und die wahrscheinlich teilweise zugegene Cl...H-Brückenbindungen nicht untersucht.

---

[12] M. St. A. Radzikowsky und C. Curran, *Proc. Intern. Symp. Mol. Struct. Spectry. Tokyo*, **1962** A 319; *Chem. Abstr.*, **60**, 120 (1964).

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 779 – 783 (1965)

À PARAÎTRE DANS NOTRE PROCHAIN NUMÉRO

I. G. MURGULESCU, O. RADOVICI and SULTANA CIOLAC, *Potentiostatic behaviour of a low alloy steel in alkaline solutions*

V. ABABI, GH. MIHĂILĂ et M. CRUCEANU, *Equilibre liquide-vapeur du système furfurol-chloroforme sous la pression atmosphérique*

D. CISMARU, J. IORDĂCHESCU, G. GEORGESCU and V. CRISTESCU, *On the formation of aluminium hydroxide*

C. DRĂGULESCU, I. JULEAN et NICOLETA VÎLCEANU, *Sur les pyrophosphates complexes d'uranyle*

C. DRĂGULESCU, T. SIMIONESCU and SEPTIMIA POLICEC, *Complexes of carminic acid with ter- and tetravalent metals. I. The complex of carminic acid with thorium*

C. DRĂGULESCU, T. SIMIONESCU and SEPTIMIA POLICEC, *Complexes of carminic acid with ter- and tetravalent metals. II. Complexes of carminic acid with gallium and indium*

P. SPACU and EUGENIA IVAN, *Formation of complex erbium halides by refractometry in acqueous solutions*

P. SPACU, E. ANTONESCU and S. PLOŞTINARU, *Spectrometric determination of rare earths with 3-(*p*-sulphophenyl azo)-1,8-dihydroxinaphtalene-3,6-disulphonic acid* (SPADNS)

A. T. BALABAN, C. N. RENŢEA, MARIA MOCANU-PARASCHIV and ELENA ROMAŞ, *Heterocyclic organoboron compounds. III. Symmetry and coordination of spiranic substituted 3-hydroxy-2-propen-1-one,* o*-phenylene and* o*-vinylene borates*

A. T. BALABAN, C. N. RENŢEA and MARIA BĂCESCU-ROMAN, *Heterocyclic organoboron compounds. IV. Unichelated spiroborates prepared from 2-n-butoxy-1,3,2-dioxa-borole and bidentate ligands*

A. T. BALABAN, *Heterocyclic organoboron compounds. V. Novel 1,3,2-dioxaboraazulene-2-spiro-2′-(1′,3′,2′-benzodioxaborole) (tropophenylene spiroborate) derivatives*

CORNEL BODEA and IOAN SILBERG, *Free radicals of phenothiazine and related compounds. II. The influence of halogen atoms on the E.S.R.-spectra of halogenated phenothiazinyl radicals*

CORNEL BODEA, VIRGIL ŢAMAŞ and GAVRIL NEAMŢU, *Partial synthesis of dehydro-carotenoids. III. Dehydrocarotenoids from lycopene and β-carotene*

A. SILBERG und ADRIANA MOLODOV, *Thiazole. XIII. Herstellung und Eigenschaften von 2-Halogen-4-halomethyl-thiazolen*

CANDIN LITEANU et MARIA MIOŞCU, *L'utilisation des membranes pour la détermination du point d'équivalence. I. La membrane de papier parchemin imprégné de* $BaSO_4$ *pour titrer par neutralisation les acides et les bases forts*

C. DRĂGULESCU, P. TRIBUNESCU et I. MENESSY, *Spectres infrarouges des oxalates complexes de béryllium*

LEONIA STOICESCU-CRIVĂŢ, G. CHIRIAC, GEORGETA CARACULACU et I. ZUGRĂVESCU, *Synthèse de polyamides par l'ouverture du cycle oxazolonique*

CLAUDE NICOLAU, *Magnetic and catalytic investigations of some supported platinium catalysts.*

66
1883

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN RUMANIA

1966 JAN 19

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, Partea I, **Fitochimie**, vol. I (Traité de biochimie végétale, Ière partie, Phytochimie, Ier vol.), 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 planches couleurs, 41 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), 1964, 578 p., 35 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 1960, 339 p., 16 lei (épuisé).

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂŞCUŢIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

C. D. NENIŢESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 1960, 96 p., 3,65 lei (épuisé).

G. A. RĂDULESCU, **Proprietăţile ţiţeiurilor româneşti** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 1961, 357 p. +9 pl., 19,20 lei (épuisé).

J. REICHEL, **Tehnologia coloranţilor antrachinonici** (Technologie des colorants anthraquinoniques), 1961, 440 p. + 3 pl., 21,50 lei (épuisé).

* * * **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy, 24.—27. September 1961)**, 1963, 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

I. P. „Informaţia" — c. 2724

43426

Lei 12.—

F 1103

R

EFERÁLY

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 10
N° 9
Septembre 1965

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

10, 785–936 (1965), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

***Rédacteur en chef*:**

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Collège de rédaction :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; EM. BRATU, M. IONESCU, CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, et Pr G. OSTROGOVICH.

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an.

Le prix d'un abonnement est de 144 lei.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 10, Nº 9 Septembre 1965

Page

I. G. MURGULESCU, O. RADOVICI and Ş. CIOLAC, Potentiostatic behaviour of a low alloy steel in alkaline solutions . . . . 787 – 792 ✓

V. ABABI, GH. MIHĂILĂ et M. CRUCEANU, Equilibre liquide-vapeur du système furfurol-chloroforme sous la pression atmosphérique . . . . . . 793 – 801

D. CISMARU, J. IORDĂCHESCU, G. GEORGESCU and V. CRISTESCU, On the formation of aluminium hydroxide . . . . 803 – 808 ✓

C. DRĂGULESCU, I. JULEAN et NICOLETA VÎLCEANU, Sur les pyrophosphates complexes d'uranyle . . . . 809 – 819

C. DRĂGULESCU, T. SIMONESCU and SEPTIMIA POLICEC, Complexes of carminic acid with ter- and tetravalent metals. I. The complex of carminic acid with thorium . . . . 821 – 825

C. DRĂGULESCU, T. SIMONESCU and SEPTIMIA POLICEC, Complexes of carminic acid with ter- and tetravalent metals. II. Complexes of carminic acid with gallium and indium . . . . 827 – 835

P. SPACU and EUGENIA IVAN, Formation of complex erbium halides by refractometry in aqueous solutions . . . . 837 – 842

P. SPACU, E. ANTONESCU and S. PLOŞTINARU, Spectrometric determination of rare earths with 3-(*p*-sulphophenyl-azo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid (SPADNS) . . . . 843 – 848 ✓

A. T. BALABAN, C. N. RENŢEA, MARIA MOCANU-PARASCHIV and ELENA ROMAŞ, Heterocyclic organoboron compounds. III. Symmetry and coordination of spiranic substituted 3-hydroxy-2-propen-1-one *o*-phenylene and *o*-vinylene borates . . . . 849 – 864

A. T. BALABAN, C. N. RENŢEA and MARIA BĂCESCU-ROMAN, Heterocyclic organoboron compounds. IV. Unichelated spiroborates prepared from 2-*n*-butoxy-1,3,2-benzodioxaborole and bidentate ligands . . . . 865 – 877

A. T. BALABAN, Heterocyclic organoboron compounds. V. Novel 1,3,2-Dioxabora-azulene-2-spiro-2′-(1′,3′,2′-benzodioxaborole) (tropophenylene spiroborate) derivatives . . . . 879 – 885

CORNEL BODEA and IOAN SILBERG, Free radicals of phenothiazine and related compounds. II. The influence of halogen atoms on the E.S.R.-spectra of halogenated phenothiazinyl radicals . . . . 887 – 892

Page

CORNEL BODEA, VIRGIL TĂMAŞ and GAVRIL NEAMŢU, Partial syntheses of dehydro-carotenoids. III. Dehydro-carotenoids from lycopene and δ-carotene . . . . 893 – 896

ALEXANDRU SILBERG und ADRIANA URSU, Thiazole. XIII. Herstellung und Eigenschaften von 2-Halogen-4-halomethyl-thiazolen . . . 897 – 902

CANDIN LITEANU et MARIA MIOŞCU, L'utilisation des membranes pour déterminer le point d'équivalence. I. La membrane de papier parchemin imprégné de $BaSO_4$ pour titrer par neutralisation les acides et les bases fortes . . . . 903 – 911

C. DRĂGULESCU, P. TRIBUNESCU et I. MENESSY, Spectres infrarouges des oxalates complexes de Béryllium . . . . 913 – 916 √

LEONIA STOICESCU-CRIVĂŢ, G. CHIRIAC, GEORGETA CARACULACU et I. ZUGRĂVESCU, Synthèse de polyamides par l'ouverture du cycle oxazolonique . . . . 917 – 922

CLAUDE NICOLAU, Magnetic and catalytic investigations of some supported platinum catalysts . . . . 923 – 933

Rev. Roumaine Chim. 10, 785–936 (1965), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 787 – 792 (1965)

POTENTIOSTATIC BEHAVIOUR OF A LOW ALLOY STEEL IN ALKALINE SOLUTIONS

I. G. MURGULESCU, O. RADOVICI and S. CIOLAC
Institute of Physical Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania, Bucharest

Received August 25, 1964

By potentiostatic polarisation the formation and stability of anodic oxide film on the surface of low alloy steel in alkaline solution in which the Cl^-, Br^- and I^- ions were present was studied. The experiment shows that the passive film is destroyed only at a critical concentration of halogenide ions in alkaline solution.

The electrochemical behaviour of iron in alkaline solutions has been studied previously.[1, 2, 3]

In the present work the corrosion resistance of an oxide passive layer in presence of halogenide ions, is studied.

EXPERIMENTAL

For experiments a low alloy steel was used. Its composition is shown in table 1.

Table 1

Composition of the alloy

C %	Si %	Cr %	Mn %	Ti %
0.4	0.34	1.07	1.06	0.09

Circular steel electrodes with a surface of 1 cm^2 were used for experiments. The electrodes were polished with emery paper, degreased in boiling benzene and finally rinsed in acetone.

---

[1] B. Kabanov, R. Burstein and A. N. Frumkin, *Discuss. Faraday Soc.*, 259 (1947).

[2] K. E. Heusler, K. G. Weil and K. F. Bonfoeffer, *Z. phys. Chem.*, *N. F.*, **15**, 149 (1958).

[3] T. Hurlen, *Electrochim. Acta*, **8**, 609 (1963).

The working solutions were a 0.1 M and 1 M NaOH in absence and in presence of 0.01 M, 0.1 M and 1.0 M KCl and respectively KBr and KI.

The tests were made in a glass cell provided with separated anodic and cathodic compartments. Before the experiment the solution was deaerated by bubbling pure H_2 for 24 hours. The counter electrode was a platinum cylinder of 20 cm^2 surface. The reference electrode was the saturated calomel electrode.

A Wenking potentiostat was used in performing the polarisation curves. All polarisation measurements were performed by supplying an external voltage signal to the potentiostat. Potential steps were generated by a potentiometer every 15 minutes. The current was measured 15 minutes after the rise of the potential (50 mV steps). Anodic polarisation curves were performed. All the experiments were carried out at $25 \pm 0.1°$.

RESULTS

The quasistationary potentiostatic curves in 0.1 M and 1.0 M NaOH are shown in figure 1. The same polarisation curves for the steel in 1 M NaOH in presence of 0.01 M, 0.1 M and 1.0 M KCl and respectively KBr and KI are shown in figures 2, 3 and 4. In figure 5 are traced the polarisation curves in 0.1 M NaOH in presence of 1.0 M KCl or KBr or KI.

DISCUSSIONS

All anodic polarisation curves show typical active-passive transition curves. It is possible to apply Tafel equation to the active part of the curve.

$$\frac{\partial V}{\partial \ln i} = \frac{1}{\beta} \frac{RT}{F}$$

According to this formula the Tafel slope (b) $= \frac{\partial V}{\partial \ln i_a}$ in 1 M NaOH in absence and in presence of 0.01 M; 0.1 M; 1.0 M KCl; KBr or KI is:

$$b = \frac{2}{3} \frac{RT}{F}$$

and in 0.1 M NaOH in absence and in presence of 1 M KCl; KBr or KI is:

$$b = \frac{1}{2} \frac{RT}{F}$$

These values of the Tafel constants are in accordance with the values found by Frumkin,[1] Bockris[4] and Hurlen.[3]

---

[4] J. O. M. Bockris, D. Drazic and A. R. Despic, *Electrochim. Acta*, **4**, 325 (1961).

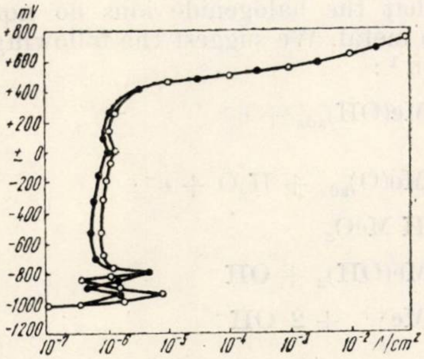


Fig. 1. — Anodic polarisation curves in NaOH solutions.

● = anodic curve in 0.1 M NaOH solution
○ = ,, ,, 1.0 M NaOH solution

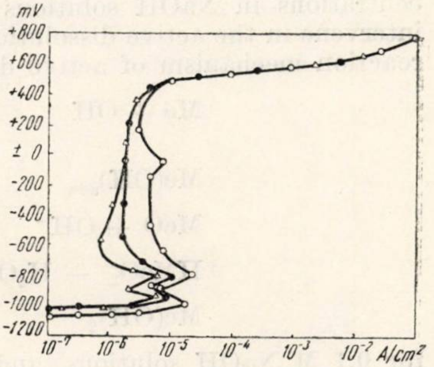


Fig. 2. — Anodic polarisation curves in 1.0 M NaOH + KCl.

△ = anodic curve in 1 M NaOH + 0.01 M KCl
● = ,, ,, 1 M NaOH + 0.1 M KCl
○ = ,, ,, 1 M NaOH + 1.0 M KCl

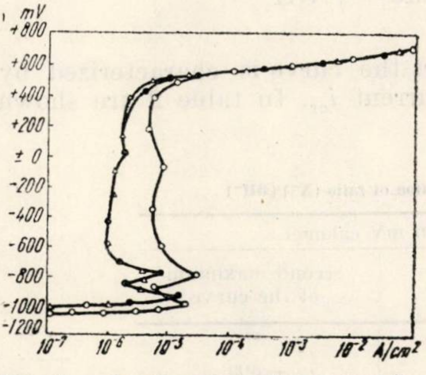


Fig. 3. — Anodic polarisation curves in 1.0 M NaOH + KBr.

△ = anodic curve in 1 M NaOH + 0.01 M KBr
● = ,, ,, 1 M NaOH + 0.01 M KBr
○ = ,, ,, 1 M NaOH + 1.0 M KBr

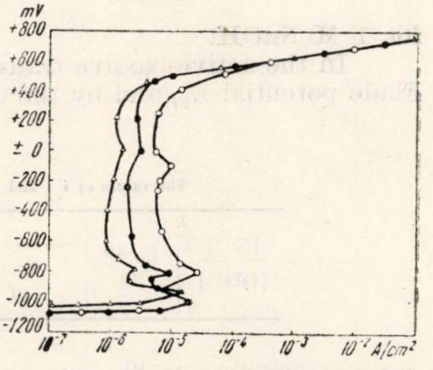


Fig. 4. — Anodic polarisation curves in 1.0 M NaOH + KI.

△ = anodic curve in 1 M NaOH + 0.01 MKI
● = ,, ,, 1 M NaOH + 0.1 M KI
○ = ,, ,, 1 M NaOH + 1.0 M KI

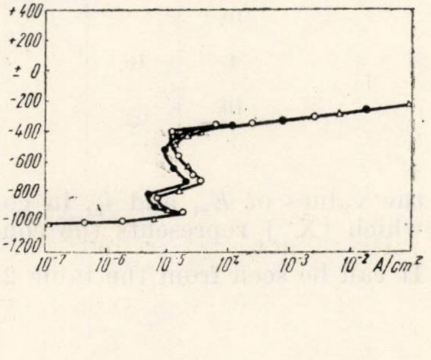


Fig. 5. — Anodic polarisation curves in 0.1 M + halogenide.

● = anodic curve in 0.1 M NaOH + 1 M KI
△ = anodic curve in 0.1 M NaOH + 1 M KBr
○ = ,, ,, 0.1 M NaOH + 1 M KCl

The same values of Tafel constants for different halogenide concentrations in NaOH solutions show that the halogenide ions do not intervene in the active dissolution of the metal. We suggest the following reaction mechanism of active dissolution[1]:

$$\begin{aligned}
&\mathrm{Me + OH} &&\rightleftharpoons \mathrm{Me(OH)_{ads}} + e^- \\
&\mathrm{Me(OH)_{ads}} &&\xrightarrow{\mathrm{OH^-}} \mathrm{Me(O)_{ads} + H_2O} + e^- \\
&\mathrm{MeO + OH^-} &&\rightleftharpoons \mathrm{H\ MeO_2^-} \\
&\mathrm{HMeO_2^- + H_2O} &&\rightleftharpoons \mathrm{Me(OH)_2 + OH^-} \\
&\mathrm{Me(OH)_2} &&\rightleftharpoons \mathrm{Me^{++} + 2\ OH^-}
\end{aligned}$$

for 0.1 M NaOH solutions, and:

$$\begin{aligned}
&\mathrm{Me + OH^-} &&\rightleftharpoons \mathrm{MeOH} + 2\,e \\
&\mathrm{MeOH} &&\rightleftharpoons \mathrm{MeOH^+} + e \\
&\mathrm{MeOH^+} &&\rightleftharpoons \mathrm{Me^{2+} + OH^-}
\end{aligned}$$

for 1 M NaOH.

In the active-passive transition part the curve is characterized by Flade potential E_{Fl} and by the critical current i_{cr}. In table 2 are shown the values of E_{Fl} and i_{cr} in connection with the ratio $[X^-]/[OH^-]$ in which $[X^-]$ represents the concentration of halogenide ions.

Table 2

The values of i_{cr} and E_{Fl} as a function of ratio $[X^-]/[OH^-]$

$\frac{[X^-]}{[OH^-]}$	i_{cr} in μA	E_{Fl} in mV calomel	
		first maximum of the curve	second maximum of the curve
0	10	−1 000	−800
$\frac{1}{100}$	10	−1 000	−800
$\frac{1}{10}$	10	−1 000	−800
1	18	−1 000	−800
$\frac{10}{1}$	22	− 950	−750

It can be seen from the table 2 that the ratio $\frac{i_{cr}}{(\Delta C_X)_{C_{OH^-}}} = 0$ for almost all $[X^-]$ concentration $\frac{[X^-]}{[OH^-]} = 0$ or $= \frac{1}{100}$ or $= \frac{1}{10}$ except the very high ratio $\frac{X^-}{OH^-} = \frac{10}{1}$ when $\frac{i_{cr}}{C_{X^-}} = 0.12$. This fact proves that halogenide ions do not take part in the electrochemical reaction in this active-passive region. The possible electrode reactions are the following :

$$\begin{aligned} &3\ FeO + 2\ OH &&\rightarrow Fe_3O_4 + H_2O \\ &2\ Fe_3OH + H_2O &&\rightarrow 3\ Fe_2O_3 + H_2 \\ &Fe_2O_3 + H_2O &&\rightarrow 2\ FeOOH \end{aligned}$$

In the polarisation curves after the active-passive transition part follows a large passive region which is characterized by a low and constant value of the film dissolution current (i_p) for a large potential interval. In table 3 the values of i_p and the domain of potential (ΔV) in which the passive state is established as function of $\frac{[X^-]}{[OH^-]}$ are given.

Table 3

The values of i_p and ΔV as function of ratio $[X^-]/[OH^-]$

$\frac{[X^-]}{[OH^-]}$	i_p in μA	ΔV in mV
0	1	1 000
$\frac{1}{100}$	1	1 000
$\frac{1}{10}$	1	1 000
1	1	1 000
$\frac{10}{1}$	10	40

In the passivity region the halogenide ions intervene in the dissolution process only starting from a critical concentration of these ions in the presence of a given amount of OH^- ions. As it can be seen in table 2 and 3 the dissolution of the iron passive film in alkaline solutions starts only when the chloride ions concentration is ten times greater than the OH^- ions concentration. Even in this case the dissolution process starts at a critical potential E_D.

The values of E_D are shown in table 4. This behaviour is in agreement with the results of other authors. [5, 6, 7]

---

[5] J. M. Kolotyrkin, "First International Congress on Metallic Corrosion", **10**, 1962, Butterworth, London.

[6] K. Schwabe, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 663 (1959).

[7] H. J. Engell and N. D. Stolica, *Z. phys. Chem.*, *N. F.*, **20**, 113 (1959).

Table 4

The values of the critical dissolution potential E_D of the film

E_D in mV calomel electrode		
0.1 M NaOH + 1 M Cl	0.1 M NaOH + 1 M KBr	0.1 M NaOH + 1 M KI
−500	− 460	− 450

At this concentration ratio $\frac{[X^-]}{[OH^-]} = \frac{10}{1}$ the passivity region becomes very narrow; about 40−50 mV in presence of Br^- and I^- ions and about 1−5 mV in presence of Cl^- ions. At E_D potential starts the formation of pores in passive layer. The mechanism of passive layer dissolution may be connected with complex compound formation. As demonstrated by Feitknecht and co-workers [8] in the alkaline domain the iron oxyde layer may interact in the following manner:

$$Fe(OH) \xrightarrow{H_2O} Fe(OH)_3 \text{ in pH} = 5 - 12 \text{ range}$$

in

$$\text{pH range} = 12 - 14 \; Fe(OH)_3 + OH^- \longrightarrow Fe(OH)_4^-$$

This is an iron hydroxoferrate complex compound. By "anion penetration" [9] the coordinated group such as hydroxo, is replaced by another anion (halogenide, etc.). The number of OH^- groups replaceable by anions depends on the total number present, which will increase with the degree of olation. The order of the effectiveness of anions is nitrate < chloride < acetate < sulfate.

In our case the Cl^- ions have the ability to coordinate and it can replace OH^- ions in the $[Fe(OH)_4]^-$ compound:

$$[Fe(OH)_4]^- + Cl^- \longrightarrow [Fe(OH)_3Cl]^- + OH^-$$

This is a soluble compound which permits the free dissolution of the film and consequently the pore formation.

---

[8] H. Lengweiler, W. Buser and W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta*, **44**, 796 (1961).

[9] I. C. Bailar and D. H. Busch, "The Chemistry of Coordination Compounds". New York, 1956.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 793–801 (1965)

ÉQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR DU SYSTÈME FURFUROL-CHLOROFORME SOUS LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE *)

V. ABABI, GH. MIHĂILĂ et M. CRUCEANU

Laboratoire de Technologie Chimique, Université «Al. I. Cuza» de Jassy

Reçu le 31 décembre 1964

En utilisant un appareil avec circulation thermosiphonique auquel on a apporté d'importantes modifications, les auteurs ont construit les diagrammes $t-x$ et $y-x$ pour le système furfurol-chloroforme. Les résultats expérimentaux ont été vérifiés par voie thermodynamique par la représentation graphique de la fonction $\alpha = f(x)$ proposée par I. N. Buchmakine et E. D. Voejkova.

La recherche d'équilibre liquide-vapeur des systèmes binaires et ternaires au furfurol constitue actuellement l'objet de préoccupation de beaucoup de chercheurs, dû, d'une part, à l'élargissement des domaines de l'utilisation de celui-ci et, d'autre part, aux considérations théoriques qu'on peut faire sur la base des recherches de ces systèmes.

Ces dernières années, on a publié un grand nombre de travaux [1, 2] qui illustrent le comportement du furfurol dans les systèmes aux composantes les plus utilisées dans la pratique de la distillation, de l'extraction et du raffinage.

On remarque, de même, la tendance d'utiliser des dérivés chlorurés des hydrocarbures saturées dans les processus d'extraction du furfurol des solutions aqueuses.

Nous mentionnons par exemple que, récemment, V. P. Sumarkow et Z. M. Volodutzkaja,[3] analysant la répartition du furfurol entre l'eau et quelques dissolvants organiques, ont trouvé que la tétrachlorure de carbone et le chloroforme présentent les plus grands coefficients de répartition du furfurol dans la couche du dissolvant organique.

---

*) Travail présenté à la session jubilaire du centenaire de l'Université de Bucarest, 16–17 octobre 1964.

[1] L. Horsly, Tablitzy azeotropnyh smesei. Izd. Inostrannoi literatury. Moscou, 1951, p. 98.

[2] I. A. Tzerlin, Rectificatzia furfurola. Izd. Lesnaja promychlennosti. Moscou, 1964, p. 28.

[3] V. P. Sumarkow et Z. M. Volodutzkaja, *Zhur. priklad. Khim.*, **33**, 910 (1960).

D'autres chercheurs, parmi lesquels R. E. Wingard, W. S. Durant, H. E. Tubbs et W. D. Brown,[4] ont étudié l'équilibre liquide-vapeur du système furfurol-tétrachlorure de carbone.

L'investigation de l'équilibre liquide-vapeur du système furfurol-chloroforme qui fait l'objet de cet ouvrage, a été entreprise dans le but de fournir les données nécessaires pour la construction des diagrammes de l'équilibre entre les deux phases, et de la composition-température d'ébullition qui, outre leur importance théorique, peuvent être utilisés aussi dans la projection des installations industrielles.

RÉACTIFS

Pour obtenir des réactifs d'un grand degré de pureté, le furfurol a été soumis à la purification par la distillation à basse pression, tandis que le chloroforme a été purifié par des rectifications répétées dans une colonne à plateaux. La pureté des réactifs a été vérifiée par la détermination de l'indice de réfraction et de la température d'ébullition. Dans le tableau 1, on présente les propriétés physiques des réactifs utilisés en comparaison avec les données de la littérature.

Tableau 1

La comparaison des propriétés physiques des réactifs avec les données de la littérature

Réactifs	Indice de réfraction n_D^{20}		Point d'ébullition : °C sous 760 mm Hg	
	Expériment.	Littérat.	Expériment.	Littérat.
Furfurol	1,5262	1,5261[2]	161,2	161,7[2]
Chloroforme	1,4450	1,4456[5]	61,3	61,2[1]

On constate que les propriétés physiques des réactifs utilisés sont rapprochées des données de la littérature.

APPAREILLAGE

La recherche de l'équilibre liquide-vapeur du système furfurol-chloroforme a été effectuée avec un appareil qui fonctionne sur le principe de la circulation thermosiphonique du mélange liquide-vapeur qui a été décrit par I. N. Buchmakine [6] et auquel nous avons apporté quelques modifications essentielles.

[4] R. E. Wingard, W. S. Durant, H. E. Tubbs et W. O. Brown, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1757 (1955).

[5] *** *Spravochnik Khimika,* I, Leningrad-Moscou, 1962, p. 1034.

[6] I. N. Buchmakine, *Zhur. priklad. Khim.*, **22**, 812 (1959).

Comme on peut le voir de la figure 1, le réservoir utilisé pour rassembler la vapeur condensée a été remplacé par un robinet à trois voies.

Cette construction permet la circulation continue du liquide et limite la perte d'une grande quantité de liquide nécessaire pour le lavage du tube par lequel on prend des échantillons.

À la partie supérieure, l'appareil a été équipé d'un logis qui pénètre à l'intérieur du bouilleur et dans lequel on introduit le thermomètre. Cela a permis de mesurer le point d'ébullition avec une plus grande précision. Une autre modification faite à l'appareil concerne les dimensions de certaines parties de celui-ci.

Dans le nouvel appareil, la section du tube intérieur *A* pour les vapeurs représente le tiers de la section de la chemise de vapeur *B*. Ceci permet à une seule partie des vapeurs, celle du milieu, de passer à la condensation. La vapeur condensée, obtenue de cette manière, reflète avec plus de précision l'état de l'équilibre liquide-vapeur du système.

Enfin, on a modifié aussi le système de chauffage de l'appareil. Pour cela, on utilise une résistance Cr-Ni qui enveloppe la partie inférieure de l'appareil, en dépassant de 5 mm la hauteur du liquide soumis à l'ébullition.

On a constaté expérimentalement que le chauffage extérieur de la chemise de vapeur à la partie supérieure n'est pas nécessaire, et on évite ainsi une importante source d'erreurs qui auraient pu provenir du chauffage supplémentaire dans la région où se trouve le thermomètre.

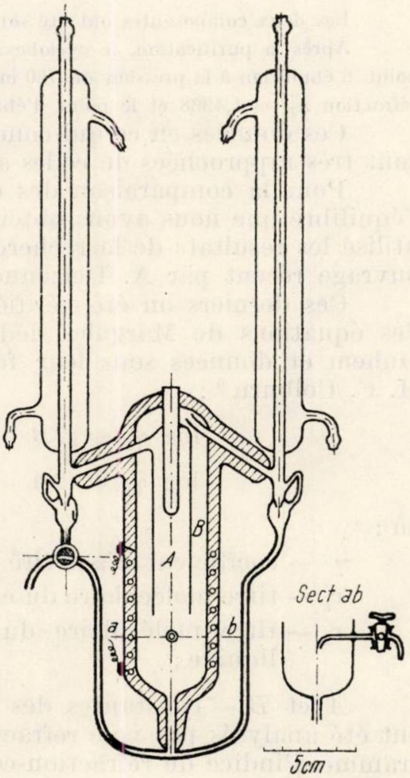


Fig. 1. — Appareil pour étudier l'équilibre liquide-vapeur.

La construction de l'appareil permet le contrôle de la mesure exacte de la température d'équilibre qui s'effectue en même temps avec la détermination de la composition des phases.

De même, il n'est plus nécessaire de déterminer le point d'ébullition de la phase liquide avec l'ébullioscope de Swientoslawski.

La température d'équilibre a été déterminée avec un thermomètre ayant une précision de ±0,1°C. Les données de la température ont été corrigées d'après les indications de la littérature.[7]

La pression de 760 mm Hg a été maintenue constante à l'aide d'un manostate.

La vérification de l'appareil a été effectuée par l'étude de l'équilibre liquide-vapeur du système cyclohexane-toluène, utilisé dans ce but par plusieurs chercheurs.

Le mélange binaire cyclohexane-toluène est utilisé fréquemment pour la détermination de l'efficacité des colonnes à remplissage, employées dans l'industrie.

---

[7] Ed. Hala, Jíu Pick, Vojtéch Fried et O. Vilím, „Vapour-liquid equilibrium". Prague, 1957, p. 179.

Les deux composantes ont été soumises à une purification minutieuse.

Après la purification, le cyclohexane a eu l'indice de réfraction $n_D^{20} = 1{,}4269$ et le point d'ébullition à la pression de 760 mm Hg à 80,85°, tandis que le toluène a eu l'indice de réfraction $n_D^{20} = 1{,}4968$ et le point d'ébullition, 110,56°.

Ces données en ce qui concerne les propriétés physiques des réactifs sont très rapprochées de celles spécifiées dans la littérature.

Pour la comparaison des données sur la composition des phases à l'équilibre que nous avons obtenues avec l'appareil décrit ci-dessus, on a utilisé les résultats de la recherche du même système, présentés dans un ouvrage récent par A. Delzenne.[8]

Ces derniers on été vérifiés par voie thermodynamique au moyen des équations de Margules déduites de la relation générale de Gibbs-Duhem et données sous leur forme symétrique par A. S. Carlson et H. C. Colburn [9] :

$$\log \gamma_1 = (2B - A)\ x_2^2 + 2\ (A - B)\ x_2^3,$$

$$\log \gamma_2 = (2A - B)\ x_1^2 + 2\ (B - A)\ x_1^3.$$

où :

γ — coefficient d'activité ;

x_1 — titre moléculaire du constituant le plus volatile dans le liquide ;

x_2 — titre moléculaire du constituant le moins volatile dans le liquide ;

A et B — constantes des équations de Margules. Les échantillons ont été analysés par voie réfractométrique, en utilisant pour cela le diagramme d'indice de réfraction-composition, établi avec une précision de moins de 0,01%.

Dans la figure 2, ont été présentés graphiquement les résultats expérimentaux de la vérification. On observe une complète concordance entre les données obtenues dans les conditions identiques par A. Delzenne et celles obtenues par nous.

La concordance des données expérimentales justifie la justesse de la construction de l'appareil aussi bien que la précision des déterminations.

ANALYSE DES ÉCHANTILLONS

La recherche de la composition des phases à l'équilibre a été faite par voie réfractométrique à la température de 25°, en utilisant pour cela un réfractomètre Abbé.

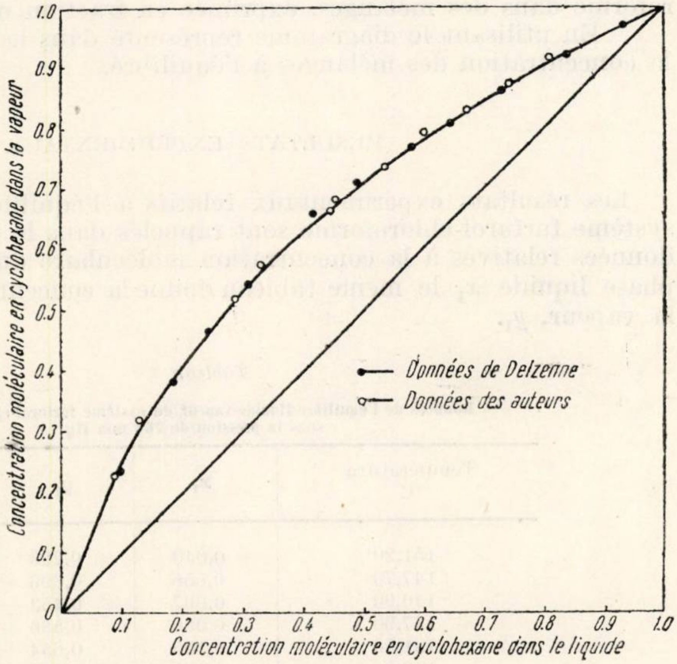
Pour obtenir les résultats quantitatifs, on a construit au préalable un diagramme indice de réfraction-composition sur la base des mélanges synthétiques d'une composition strictement déterminée. Avec les données expérimentales, on a construit le diagramme (fig. 3) qui représente la

---

[8] A. Delzenne, *Bull. Soc. Chim. France.*, **1961**, 295.

[9] A. P. Carlson et H. C. Colburn., *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 581 (1942).

Fig. 2. — Système cyclohexane-toluène. Le diagramme d'équilibre liquide-vapeur sous $P = 760$ mm Hg.



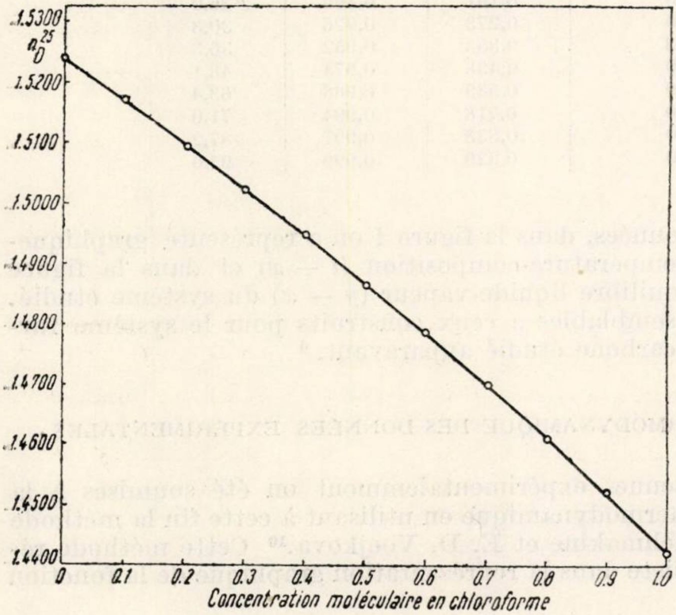


Fig. 3. — La variation de l'indice de réfraction n_D^{25} en fonction de la concentration du chloroforme.

variation de l'indice de réfraction n_D^{25} en fonction de la quantité de chloroforme dans des mélanges, exprimée en fraction molaire, x_1.

En utilisant le diagramme représenté dans la figure 3, on a déduit la concentration des mélanges à l'équilibre.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les résultats expérimentaux relatifs à l'équilibre liquide-vapeur du système furfurol-chloroforme sont rappelés dans le tableau 2. À côté des données relatives à la concentration moléculaire du chloroforme dans la phase liquide x_1 le même tableau donne la concentration de celui-ci dans la vapeur, y_1.

Tableau 2

Données de l'équilibre liquide-vapeur du système furfurol-chloroforme sous la pression de 760 mm Hg

Température °C	x_1	y_1	α
151,20	0,040	0,296	10,1
147,70	0,056	0,396	11,0
146,90	0,067	0,453	11,5
137,90	0,086	0,586	15,3
131,50	0,105	0,654	16,0
122,90	0,139	0,759	19,5
110,60	0,191	0,860	26,0
99,10	0,273	0,926	30,3
93,83	0,353	0,952	36,3
86,80	0,438	0,974	48,1
76,50	0,583	0,988	63,4
69,60	0,718	0,994	71,0
66,00	0,838	0,997	87,2
62,90	0,929	0,999	95,0

À l'aide de ces données, dans la figure 4 on a représenté graphiquement le diagramme température-composition ($t - x$) et dans la figure 5 le diagramme de l'équilibre liquide-vapeur ($y - x$) du système étudié. Les diagrammes sont semblables à ceux construits pour le système furfurol-tétrachlorure de carbone étudié auparavant.[4]

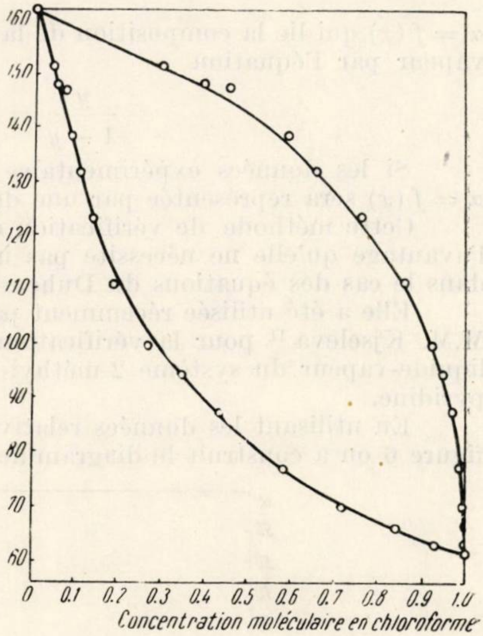
VÉRIFICATION THERMODYNAMIQUE DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES

Les données obtenues expérimentalemment on été soumises à la vérification par voie thermodynamique en utilisant à cette fin la méthode proposée par I. N. Buchmakine et E. D. Voejkova.[10] Cette méthode rélativement simple consiste dans la représentation graphique de la fonction

---

[10] I. N. Buchmakine et E. D. Voejkova, *Zhur. obshchei Khim.*, **19**, 1615 (1949).

Fig. 4. – Le diagramme température-composition sous $P = 760$ mm Hg.



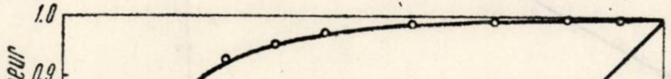


Fig. 5. – Le diagramme d'équilibre liquide-vapeur sous $P = 760$ mm Hg.

$\alpha = f(x)$ qui lie la composition de la phase liquide à celle de la phase de vapeur par l'équation

$$\frac{y}{1-y} = \alpha \frac{x}{1-x}.$$

Si les données expérimentales sont bien déterminées, la fonction $\alpha = f(x)$ sera représentée par une droite.

Cette méthode de vérification des données expérimentales présente l'avantage qu'elle ne nécessite pas un grand nombre de calculs comme dans le cas des équations du Duhem-Margules.

Elle a été utilisée récemment par A. E. Florow, M. A. Loginova et M.M. Kjseleva[11] pour la vérification des données relatives à l'équilibre liquide-vapeur du système 2-méthyl-5-vinylpyridine et 2-méthyl-5-éthylpyridine.

En utilisant les données relatives à la volatilité relative α, dans la figure 6 on a construit le diagramme $\alpha = f(x)$.

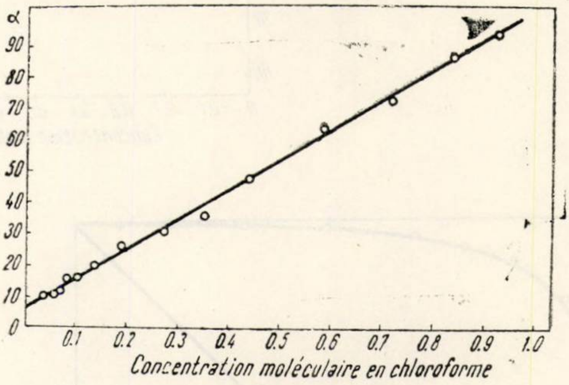


Fig. 6. — Le diagramme $\alpha = f(x)$.

De la représentation graphique, on observe que les points se placent sur une ligne droite, ce qui atteste la justesse des déterminations expérimentales.

La ligne droite qui représente la variation de la volatilité relative en fonction de la concentration de la composante plus volatile dans la phase liquide est exprimée par l'équation générale $\alpha = \alpha_0 + mx$, ou, dans notre cas, par $\alpha = 6{,}2 + 95{,}1\ x$.

Elle représente la moyenne des valeurs des coordonnées α et x des points qui la figurent.

De cette manière, en donnant des valeurs arbitraires pour x, on peut calculer les valeurs correspondantes pour α et de l'expression $\frac{y}{1-y} = \alpha \frac{x}{1-x}$, on calcule aussi les valeurs de y.

---

[11] A. F. Florow, M. A. Loginova et M. M. Kjseleva, *Zhur. fiz. Khim.*, **25**, 1785 (1961).

Cette méthode de vérification peut être utilisée avec succès pour corriger les données expérimentales relatives à l'équilibre liquide-vapeur du système cherché.

CONCLUSIONS

1. On a étudié l'équilibre liquide-vapeur du système furfurol-chloroforme sous la pression atmosphérique. Les diagrammes $t-x$ et $y-x$ pour ce système sont semblables à ceux construits auparavant pour le système furfurol-tétrachlorure de carbone.

2. On a apporté des modifications essentielles à l'appareil de type Buchmakine utilisé pour étudier l'équilibre liquide-vapeur. Ces modifications ont permis d'effectuer les déterminations expérimentales avec plus de précision.

3. Les données expérimentales ont été vérifiées par voie thermodynamique, en utilisant une méthode simple, basée sur la représentation graphique de la variation de la volatilité relative en fonction de la concentration de la composante plus volatile.

La vérification a prouvé la justesse de la précision des déterminations.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 793–801 (1965)

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 803–808 (1965)

ON THE FORMATION OF ALUMINIUM HYDROXIDE

D. CISMARU, J. IORDĂCHESCU, G. GEORGESCU and V. CRISTESCU

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Pharmacy, Bucharest

Received August 21, 1964

The influence of some factors (nature of the aluminium salt anion, pH value of the solution after precipitation, time of holding the precipitate in presence of the precipitant solution, precipitation temperature) on the properties of aluminium hydroxide obtained by the precipitation of aluminium chloride and aluminium sulphate solutions by diluted ammonia is studied. For the identification of the resulted substances X-ray spectra, infrared spectra, and the water content have been determined.

INTRODUCTION

The structure and properties of the aluminium hydroxide were the object of a great number of investigations.[1–10] Recently Ginsberg, Hüttig and Stiehl,[11] after them Oomes, Boer and Lippens[12] studied the action of some factors on the formation of crystalline aluminium hydroxide.

In the present paper the action of some factors on the formation of the crystalline aluminium hydroxide has also been studied and especially the conditions necessary to obtain a form with a given fixation power of the N/10 hydrochloric acid.

---

[1] B. C. Lippens, *Proefschrift Tech. Hogeschool*, Delft, 1961.

[2] H. Saafeld, *Neues Jb. Mineralog. Abh.*, **95**, 1 (1960).

[3] T. Sato, *Naturwiss.*, **11**, 376 (1959); *J. Appl. Chem.*, **11**, 207 (1961).

[4] H. Ginsberg, W. Hüttig and H. Stiehl, *Z. anorg. Chem.*, **309**, 233 (1961).

[5] R. Fricks, *Z. anorg. Chem.*, **175**, 249 (1928).

[6] H. B. Weiser and W. O. Milligan, *J. phys. Chem.*, **38**, 1175 (1934).

[7] K. Funaki and Y. Shimizu, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **55**, 194 (1952).

[8] R. Willstätter and H. Kraut, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **56**, 149, 1117 (1923).

[9] H. Thilon, *Bull. Soc. chim. France*, **1948**, 870.

[10] H. Ginsberg, W. Hüttig and G. Strunk Lichtenberg, *Z. anorg. Chem.*, **293**, 33, 204 (1957).

[11] H. Ginsberg, W. Hüttig and H. Stiehl, *Z. anorg. Chemie*, **318**, 238 (1962).

[12] L. E. Oomes, J. H. de Boer and B. C. Lippens, "Reactivity of solids", Proceedings of the Fourth International Symposion on the Reactivity of Solids. Amsterdam, 1960, p. 317, J. H. Boer et Al. Editor.

EXPERIMENTAL

The investigated aluminium hydroxides were obtained by precipitation from solutions of $Al_2(SO_4)_3$ and $AlCl_36H_2O$ *p.a.* with diluted ammonia solution. We endeavoured to work with diluted solutions, namely between 0.5 N – 1 N for $AlCl_36H_2O$ and 0.1 – 0.5 N for $Al_2(SO_4)_3$. The concentration of ammonia was also taken rather small in order to avoid the disturbing crystalline lattice of the newly formed phase.[11] The precipitation was made immediately by introducing the ammonia solution in the solution containing aluminium ions until a given pH value was obtained. Precipitates were filtered off in vacuum and then rapidly washed until all anions were eliminated. In order to effect both operations in a very short time, we employed only small quantities of precipitate. We varied also the factors : time of holding the precipitates in solutions and the precipitation temperature. After washing the precipitates were dried at 120° for 24 hours. The identification of phases was made by X-ray and infrared spectra and the water content was determined by drying them at 800 – 900° until they reached a constant weight.

The proof of acid fixation was made by treatment with HCl 0.1 in excess, by stirring for two hours at 37° and by removing the acid in excess with a 0.1 N natrium hydroxide solution.

RESULTS

1. INFLUENCE OF THE ALUMINIUM SALT ANIONS ON THE $Al(OH)_3$ PROPERTIES

In table 1 the results obtained by precipitating the $AlCl_3$ and $Al_2(SO_4)_3$ solution by means of an ammonia solution are given.

Table 1

Precipitation and immediate filtering *)
Precipitation temperature 20—22°

No. of sample	Substance	Concentration	Calcination loss %	Sol. aspect after solving in HCl	HCl 0.1 N for 1 g $Al(OH)_3$ cm^3
1.	$AlCl_36H_2O$	0.5 N	35.8	clear	160
2.	,,	1.0 N	31.8	,,	160
3.	$Al_2(SO_4)_3$	0.1 N	32	weakly opalescent	176
4.	,,	0.5 N	32	,,	176

*) Precipitant solution ; NH_3
Concentration ; 1 N
pH ; 8

For samples 1 and 3 the following X-ray spectra have been performed (fig. 1, fig. 2).

The X-ray spectra show the crystalline form of the boehmite for both samples.

Infra-red spectra were performed for the same samples ; they are represented in figure 3.

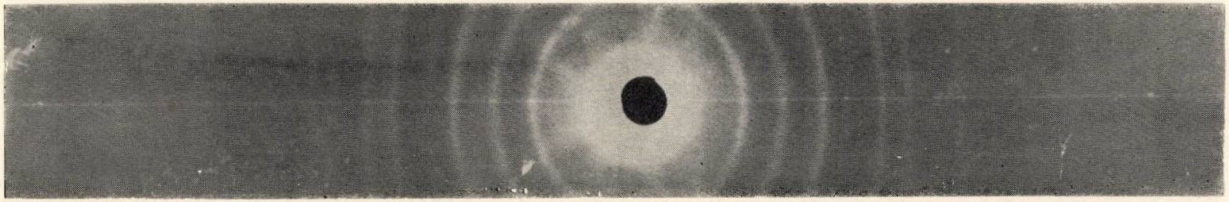


Fig. 1.

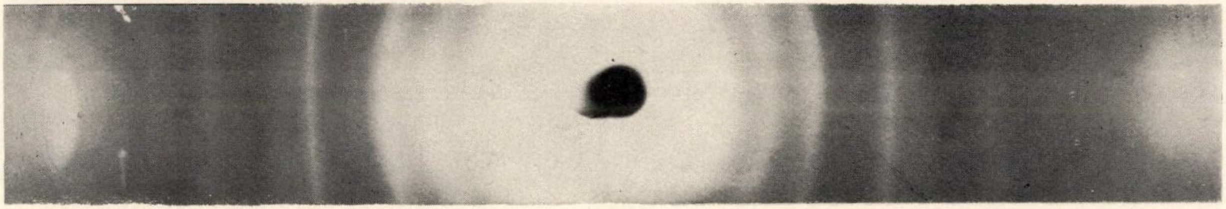


Fig. 2.

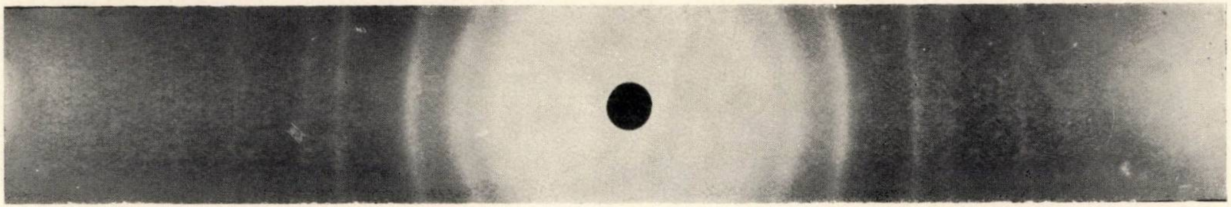


Fig. 4.

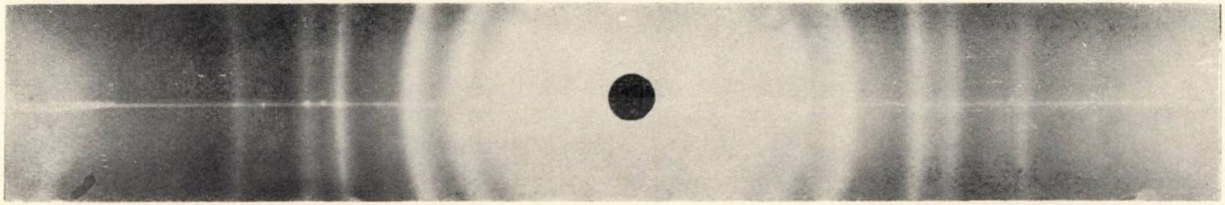


Fig. 5.

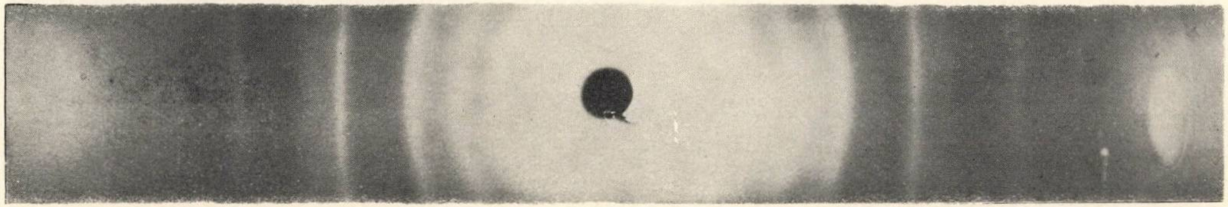


Fig. 6.

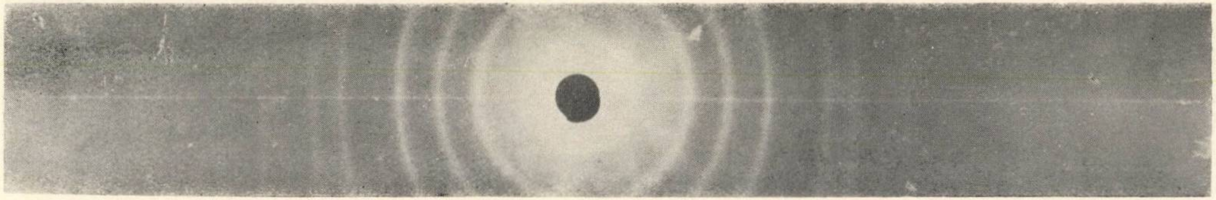


Fig. 9.

For sample 1, the OH valence vibration is at 2.7 — 3.25 μ, the deformation vibration of H—O—H is at 6—6,2 μ, while that corresponding to the OH angle, at 9.3 μ. The same values appear also for the curve 3.

The water content of the samples is larger than the stoichiometric value for boehmite.

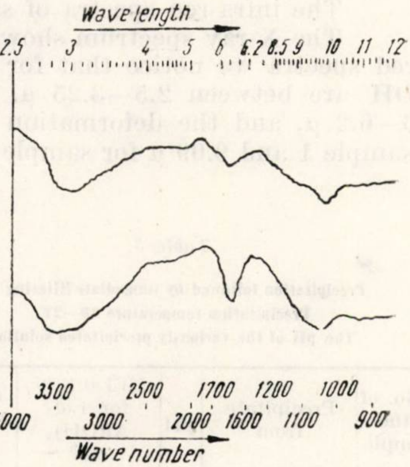


Fig. 3.

2. INFLUENCE OF THE TIME THE PRECIPITATE IS IN THE PRESENCE OF THE PRECIPITANT MEDIUM

Data concerning this interval are shown in table 2.

Table 2

Precipitation temperature 20—22° *)

Time of holding the precipitate in the variously precipitated solution

No. of the sample	Precipitate from	Time of holding the precipitate	HCl 0.1 N for 1 g $Al(OH)_3$ cm^3	Remarks
1.		instantly	160	
2.	$AlCl_3 6H_2O$ 1 N + NH_3 1 N	½ hour	168	
3.		2 ,,	160	
4.		4 ,,	176	
5.		24 ,,	160	pp. is difficult to wash
6.		44 ,,	144	

*) pH = 8

Aspect of the solution: clear

For samples 5 and 6 the X-ray spectra have been performed (fig. 4, fig. 5).

These spectra indicate the boehmite form for the $Al(OH)_3$. As for the fixing capacity of the hydrochloric acid, it is to be remarked that the properties of the $Al(OH)_3$ did not vary by holding the precipitate in the precipitant medium.

It is also to be noticed that, for samples 5 and 6, the precipitates are more difficult to filter and wash than for those of sample 1 — 40 of table 2.

3. INFLUENCE OF pH VALUE

For pH values 8—11 the properties of $Al(OH)_3$ obtained by precipitating the solutions of $AlCl_3$ by ammonia solution are given in table 3.

The X-ray spectrum for sample 3 is shown in figure 6.

The infra-red spectra of samples 1, 2 and 3 are given in figure 7.

The X-ray spectrum shows the boehmite structure. From the infra-red spectra we notice that for a pH value 8–9, valence vibrations of OH are between 2.5–3.25 μ. The deformation vibration H–O–H is 6–6.2 μ, and the deformation vibration of the angle OH is 9.3 μ for sample 1 and 9.09 μ for sample 2.

Table 3

Precipitation followed by immediate filtering *)
Precipitation temperature 20—22°
The pH of the variously precipitated solution

No. of the sample	Precipitate from	pH	HCl 0.1 N for 1 g $Al(OH)_3$ cm^3	Calcination loss %
1.		8	100	35.9
2.	$AlCl_3 6H_2O$	9	120	36.8
3.	1 N	10	84.6	35.2
4.	+ NH_3 1 N	11	84	35

*) Aspect of the solution ; clear

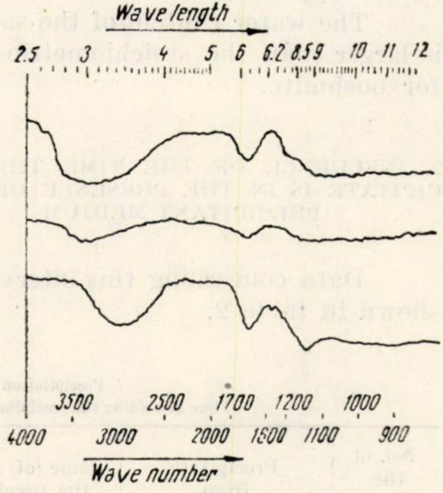


Fig. 7.

For pH = 9, the OH valence vibration is 2.80–2.85 μ while the H–O–H deformation vibration is 6–6.2 μ. The deformation vibration of the OH angle is near 9.30 μ. The X-ray spectrum indicates for this sample the boehmite structure, corroborated by the infra-red spectra, as well as for the pH values 7 and 8. The water content of this boehmite is also larger than the stoichiometric one.

The conclusion may be drawn that the pH values between 8–11 do not influence the crystalline state of the product in the above described case.

4. INFLUENCE OF THE PRECIPITATION TEMPERATURE

The influence of the precipitation temperature of the $Al(OH)_3$ is given in table 4.

Table 4

Precipitation followed by immediate filtering *)
Variable temperature of precipitation

No. of the sample	Precipitate from	Precipitation temperature °C	Solution aspect	Calcination loss %
1.	$AlCl_3 6H_2O$	20	clear	32.98
2.	1 N	40	weakly opalescent	31.80
3.	+ NH_3 1 N	60	,,	30.72
4.		80	,,	29.88

*) pH: 8

HCl 0.1 N for 1 g $Al(OH)_3$ in cm^3: 100

The infra-red spectra for samples 2 and 3 are given in figure 8.

The X-ray spectrum for sample 3 is given in figure 9.

Both infra-red and X-ray spectra show that $Al(OH)_3$ has the boehmite structure.

From the infra-red spectra, contrary to other spectra given in figure 5, one can see a large shifting toward the lower values of the deformation vibration corresponding to the OH angle, namely toward the value of 8.45 μ.

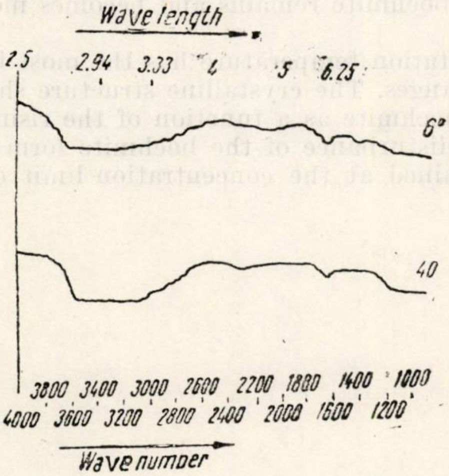


Fig. 8.

With regard to the solubility in solutions of 0.1 *N* hydrochloric acid, we notice that at higher temperatures, the obtained solutions are not clear. Even at 40°, the solution is opalescent.

The water content of the samples is also much higher than that corresponding to the stoichiometric state, since there is always a large quantity of gelatinous boehmite.

CONCLUSIONS

The results obtained by precipitating the aluminium hydroxide in diluted solutions of $AlCl_3$ and $Al_2(SO_4)_3$ by diluted solutions of ammonia, allow to draw the following conclusions :

1. The properties of the aluminium hydroxide obtained by precipitation, under the same conditions, from $AlCl_3$ and $Al_2(SO_4)_3$ are practically the same within the concentration range of our experiments.

2. The precipitates obtained from solutions of $AlCl_3$ 0.5 – 1 N and solutions of ammonia 1 N at the temperature of 20 – 22° and by a pH = = 8 – 11 are formed by aluminium hydroxide corresponding to the boeh-

mite but having a large quantity of gelatinous form, with a larger water content than that in the corresponding stoichiometric quantity of this form.

The fixing capacity of the acids of 1 g of hydroxide is the same for all values of the pH between 8 and 11.

3. The time of holding the precipitate in presence of the precipitant medium for pH = 8 has not a great influence on its properties. The gelatinous form of the boehmite remains and becomes more gelatinous (difficult to wash).

4. The precipitation temperature has the most important influence on the structure changes. The crystalline structure shows a greater shift toward crystalline boehmite as a function of the rising temperature.

5. No lattice disturbance of the boehmite form has been observed in the product obtained at the concentration limit of the utilized ammonia solution.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 809–819 (1965)

SUR LES PYROPHOSPHATES COMPLEXES D'URANYLE

C. DRĂGULESCU, I. JULEAN et NICOLETA VÎLCEANU
Académie de la République Socialiste de Roumanie, Base de Recherches Scientifiques de Timişoara

Reçu le 25 décembre 1964

À l'aide des méthodes potentiométriques, conductométriques, spectrophotométriques, radiométriques et radioélectrophorétiques, on a étudié la réaction du nitrate d'uranyle avec le pyrophosphate de sodium. Les résultats obtenus démontrent que les partenaires constituent un des exemples relativement peu nombreux de composants capables de fonctionner à tour de rôle comme centre coordinateur et comme addendum. Les complexes formés peuvent être représentés par les formules générales suivantes :

$$[(UO_2)_n\ P_2O_7]^{(2n-4)+} \quad \text{et} \quad [UO_2(P_2O_7)_m]^{(4m-2)-}$$

où $n = 5 - 2$; 1,6 et 1 et $m = 1$ et 2. Par les mêmes méthodes on a étudié également l'influence de l'ion d'hydrogène sur le sens de la réaction.

En général, les pyrophosphates des métaux lourds sont des précipités peu solubles dans l'eau, mais la plupart d'eux se dissolvent dans le pyrophosphate alcalin, en formant des complexes solubles.

Ces complexes possèdent en solution aqueuse une composition qui peut être représentée par les formules suivantes :

$[Me\ P_2O_7]^{3-}$ et $[Me(P_2O_7)_2]^{7-}$ pour les cations monovalents : Tl^+ [1]
$[Me\ P_2O_7]^{2-}$ et $[Me(P_2O_7)_2]^{6-}$ pour les cations bivalents : Ca^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+} Hg^{2+}, Sn^{2+} [1]–[10], UO_2^{2+} [20]–[22]
$[Me\ P_2O_7]^{-}$ et $[Me(P_2O_7)_2]^{5-}$ pour les cations trivalents : Al^{3+}, Fe^{3+}, Ce^{3+}, Nd^{3+}, Y^{3+} [1,11–15]

Pour ce qui est particulièrement du cuivre, outre les complexes solubles déjà mentionnés, celui-ci forme aussi des combinaisons insolubles du type : $Na_2Cu_3\ (P_2O_7)_2$ [16], $Na_4Cu_8(P_2O_7)_5 . 12H_2O$ et $Na_{32}Cu_{14}(P_2O_7)_{15} . 13H_2O$ [17].

Le but des travaux parus jusqu'à présent a été l'étude de la composition, de la structure de ces complexes et de leur stabilité en solution, études qu'on a effectuées à l'aide de méthodes physico-chimiques.

Quoique les sels complexes métalliques de l'acide pyrophosphorique aient trouvé une large application dans la chimie analytique et dans les divers processus électrochimiques, les complexes de l'ion uranyle avec le pyrophosphate de sodium ont encore peu attiré l'attention ; aucune étude systématique ne semble avoir été faite à leur sujet. La littérature chimique existante ne fournit que des données sur la synthèse de tels complexes et leur analyse par les voies chimiques classiques.

C'est pourquoi l'essai d'éclaircir la réaction de formation des pyrophosphates complexes d'uranyle nous a paru intéressant et utile.

Les premiers essais sur la précipitation du pyrophosphate d'uranyle appartient à A. Girard [18]. En mélangeant des quantités équivalentes de nitrate d'uranyle et de pyrophosphate de sodium, cet auteur a obtenu un précipité jaune et volumineux de composition $(UO_2)_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ et qui s'est transformé après quelque temps en un précipité cristallin.

D'après P. Chastaing [19], en traitant le nitrate d'uranyle avec le pyrophosphate de sodium, on obtient uniquement un tétrahydrate $(UO_2)_2P_2O_7 \cdot 4H_2O$.

Par la réaction des solutions saturées de pyrophosphate de sodium avec le nitrate d'uranyle, A. Rosenheim et H. Gläser [22] ont séparé un précipité de $Na_2UO_2P_2O_7$, tandis que par des solutions de pyrophosphate de sodium 0.1M, P. Pascal [21] est d'avis que c'est le monohydrate de cette combinaison $Na_2UO_2P_2O_7 \cdot H_2O$ qui se forme. En suivant la variation du point de congélation avec la proportion réciproque des composants, ce même auteur a identifié aussi des complexes solubles du type :

$$Na_6[UO_2(P_2O_7)_2] \text{ et } Na_8[(UO_2)_2(P_2O_7)_3].$$

Le pyrophosphate d'uranyle et de sodium, $Na_2UO_2P_2O_7$, a été encore obtenu par L. Ouvrard [20], par fusion d'un mélange de UO_3 et $NaPO_3$.

Dans le présent travail, nous avons étudié la réaction des ions uranyle et pyrophosphate, par différentes méthodes physico-chimiques. Ainsi, nous avons inclus dans le cercle de nos recherches l'étude de la variation du pH, de la conductibilité, de la densité optique de la solution, au cours du titrage de l'ion uranyle par le pyrophosphate de sodium et inversement, en présence ou non des ions d'hydrogène. Nous avons également poursuivi la formation et la dissolution des précipités par voie radiométrique en utilisant le pyrophosphate de sodium marqué au P^{32}.

Les résultats obtenus démontrent qu'à la différence des pyrophosphates d'autres métaux lourds, qui passent en solution seulement en la présence de pyrophosphate alcalin avec formation d'anions complexes, le pyrophosphate d'uranyle est soluble en présence d'un excès d'ions d'uranyle, en donnant des cations complexes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Réactifs :

1. $UO_2(NO_3)_2$ p.a. ;
2. $Na_4P_2O_7$ p.a. ;
3. $Na_4P_2^{32}O_7$ préparé en calcinant le Na_2HPO_4 marqué au P^{32} à 550°.

Appareillage

1. pH-mètre « Orion », avec une électrode de verre et une électrode au calomel (Iéna) ;
2. pont à fil calibré, ayant un téléphone comme instrument de nul et cellule de titrage classique ;
3. spectrophotomètre VSU-1 Zeiss-Iéna ;
4. compteur électronique VAM 16D Vakutronik et tubes Geiger-Müller MTS-17 et STS-5 ;
5. installation d'électrophorèse classique et papier Wattman n° 4 ;
6. photomètre à flamme Zeiss.

RÉSULTATS ET LEUR DISCUSSION

A. ANIONS COMPLEXES

1. Titrage du nitrate d'uranyle par le pyrophosphate de sodium

La figure 1 présente la variation du pH, de la conductibilité et de la radioactivité de la solution au cours du titrage du nitrate d'uranyle par le pyrophosphate de sodium.

La courbe du titrage radiométrique prouve que la précipitation commence seulement au rapport $UO_2^{2+}/P_2O_7^{4-} = 5/1$ et qu'elle est complète au rapport molaire 2/1 entre les partenaires.

Tableau 1

Analyses des précipités obtenus durant le titrage du pyrophosphate de sodium par le nitrate d'uranyle *)

Le rapport $UO_2^{2+}/P_2O_7^{4-}$	3,33	2,50	2,00	1,67	1,43	1,25
Le contenu en Na^+, m moles	—	—	0,13	0,67	0,42	0,26
Le contenu en $P_2O_7^{4-}$ m moles	0,27	0,43	0,62	0,86	0,53	0,33
Le rapport $Na^+/P_2O_7^{4-}$ dans le précipité	—	—	0,21	0,77	0,79	0,80

*) Le précipité lavé a été dissous en HCl et ensuite dilué à 100 ml. Dans le même échantillon, on a déterminé le sodium photométriquement et le phosphore radiométriquement.

Les analyses chimiques des précipités(tableau 1) montrent d'abord la formation du pyrophosphate d'uranyle qu'une nouvelle addition de pyrophosphate de sodium transforme en composé $Na_4[(UO_2)_8(P_2O_7)_5]$.

Pendant la précipitation du pyrophosphate d'uranyle, le pH et la conductibilité de la solution restent presque constants. La transformation du précipité $(UO_2)_2P_2O_7$ en composé $Na_4[(UO_2)_8(P_2O_7)]$ est marquée par une faible diminution de la conductibilité et par l'accroissement du pH de la solution. La dissolution du précipité $Na_4(UO_4)_8(P_2O_7)_5$ commence au rapport molaire $UO_2^{2+}/P_2O_7^{4-} = 1,6$. En même temps, la conductibilité et la radioactivité de la solution montent fortement, tandis que le pH marque seulement une faible augmentation. Au moment où le rapport molaire est 1/1, on enregistre un saut de pH, qui indique la formation du composé soluble $Na_2[UO_2P_2O_7]$. Ensuite, l'accroissement de la radioactivité présente une pente beaucoup moindre (due exclusivement au réactif ajouté) ; la conductibilité monte dans le même sens, tandis que le pH reste constant jusqu'au rapport molaire $UO_2^{2+}/P_2O_7^{4-} = 1/2$. Ce point est marqué par un nouveau saut du pH et c'est ce qui nous conduit à admettre qu'il est correspondant au composé $[UO_2(P_2O_7)_2]^{6-}$.

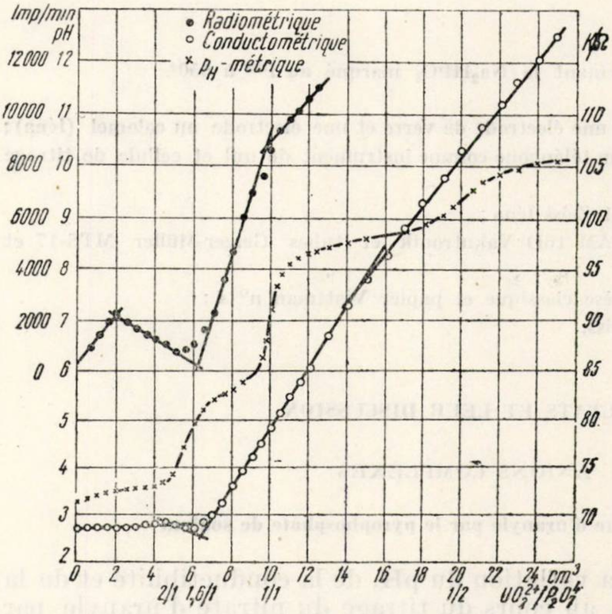


Fig. 1. — Titrage potentiométrique, conductométrique et radiométrique du nitrate d'uranyle 0,01 M (100 ml) par le pyrophosphate de sodium 0,1 M.

2. Titrage du pyrophosphate de sodium par le nitrate d'uranyle

Pour mieux démontrer la formation des complexes anioniques, nous avons effectué le titrage inverse—potentiométrique et radiométrique—du pyrophosphate de sodium par le nitrate d'uranyle.

Le diagramme obtenu (fig. 2) indique, lui aussi, des sauts nets de pH au rapport molaire $UO_2^{2+}/P_2O_7^{4-} = 1/2$ et 1/1, correspondant aux composés $[UO_2(P_2O_7)_2]^{6-}$ et $[UO_2P_2O_7]^{2-}$. Les courbes radiométriques montrent qu'en dépassant le rapport 1/1, on obtient une combinaison insoluble, dont la séparation devient complète, au rapport molaire $UO_2^{2+}/P_2O_7^{4-} = 1{,}6$.

L'analyse des produits qui correspondent aux différents rapports molaires $UO_2^{2+}/P_2O_7^{4-}$ (tableau 2) confirme que, jusqu'au rapport molaire $UO_2^{2+}/P_2O_7^{4-} = 1{,}6$, le titrage indirect donne lieu à la séparation du même précipité tout comme le titrage direct, c'est-à-dire à la formation du complexe $Na_4[(UO_2)_2(P_2O_7)_5]$. Après ce rapport, le précipité change de composition et tend vers celle du pyrophosphate d'uranyle $(UO_2)_2P_2O_7$, lorsque le pH baisse un peu, tandis que la radioactivité de la solution reste invariable.

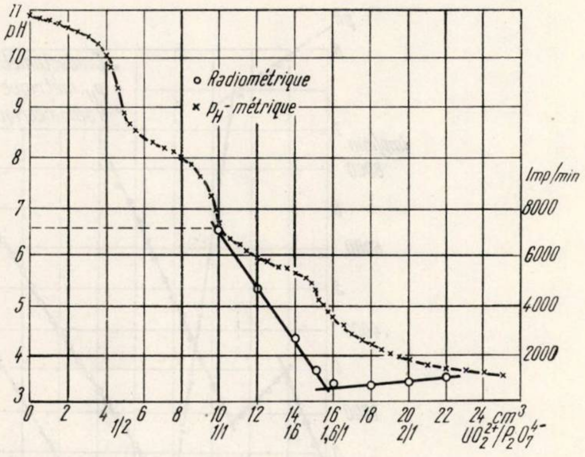


Fig. 2. — Titrage potentiométrique, et radiométrique du pyrophosphate d'uranyle 0,01 M (100 ml), par le nitrate d'uranyle 0,1 M.

Tableau 2

Analyses des précipités obtenus durant le titrage du nitrate d'uranyle par le pyrophosphate de sodium

Le rapport $UO_2^{2+}/P_2O_7^{4-}$	1,2	1,4	1,5	1,6	1,8	2,0	2,0
Le contenu en Na^+ m moles	0,19	0,49	0,68	0,75	0,33	0,16	0,13
Le contenu en $P_2O_7^{4-}$ m moles	0,23	0,62	0,83	0,95	0,98	0,97	0,97
Le rapport $Na^+/P_2O_7^{4-}$ dans le précipité	0,84	0,79	0,82	0,78	0,33	0,18	0,14

3. Titrage de la solution acide de nitrate d'uranyle par le pyrophosphate de sodium

Les variations du pH, de la conductibilité et de la radioactivité pendant le titrage de la solution de nitrate d'uranyle et d'acide perchlorique, au pyrophosphate de sodium, sont représentées dans la figure 3.

Au début du titrage, les courbes potentiométriques, conductométriques et radiométriques sont semblables à celles du titrage de la solution neutre, avec la différence que le précipité obtenu ne se transforme pas en sel de sodium $Na_4[(UO_2)_8(P_2O_7)_5]$, mais reste composé de $(UO_2)_2P_2O_7$. Le point indiquant l'achèvement de la précipitation correspond au rapport molaire $UO_2^{2+}/P_2O_7 = 2/1$.

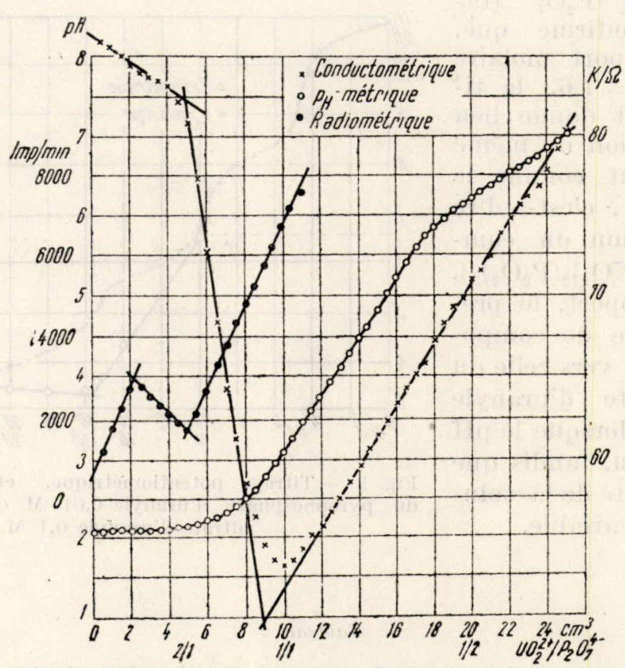


Fig. 3. — Titrage potentiométrique, conductométrique et radiométrique du nitrate d'uranyle 0,01 M et de l'acide perchlorique 0,01 M (100 ml), par le pyrophosphate de sodium 0,1 M.

Après la précipitation du $(UO_2)_2P_2O_7$, l'excès de pyrophosphate de sodium ajouté ne réagit pas avec le précipité, mais avec les ions d'hydrogène, qui se trouvent dans la solution, phénomène indiqué par la forte diminution de la conductibilité.

Comme la pente de la courbe radiométrique correspondant à cette étape du titrage est égale à celle de la première étape, on doit en conclure que le pyrophosphate d'uranyle formé ne se dissout pas pendant la réaction du pyrophosphate neutre avec l'acide libre. Cette dissolution a lieu seulement en présence d'un grand excès de pyrophosphate de sodium.

B. COMPLEXES CATIONIQUES : $[(UO_2)_nP_2O_7]^{(2n-4)+}$

Au cours de cette étude, nous avons fait une observation très intéressante, à savoir que le pyrophosphate d'uranyle est soluble en présence d'un excès de ses cations, ce qui n'a été signalé jusqu'à présent chez aucun autre pyrophosphate. D'ailleurs hors de l'addition du pyrophosphate de sodium à une solution d'ions UO_2^{2+}, la précipitation du pyrophosphate d'uranyle n'a pas lieu tout de suite, comme on devrait s'y attendre en raison de sa faible solubilité, mais seulement après avoir ajouté 0,2 moles de pyrophosphate de sodium, pour 1 mole de nitrate d'uranyle. Ce phénomène ne peut s'expliquer que par la formation d'une combinaison complexe, dans laquelle les ions UO_2^{2+}jouent le rôle d'addendum.

En vue d'éclaircir ce phénomène, nous avons suivi la précipitation à l'aide des mesures radiométriques et spectrophotométriques, c'est-à-dire par la variation de l'intensité de couleur. Les résultats des titrages radiométriques et spectrophotométriques sont rassemblés dans la figure 4.

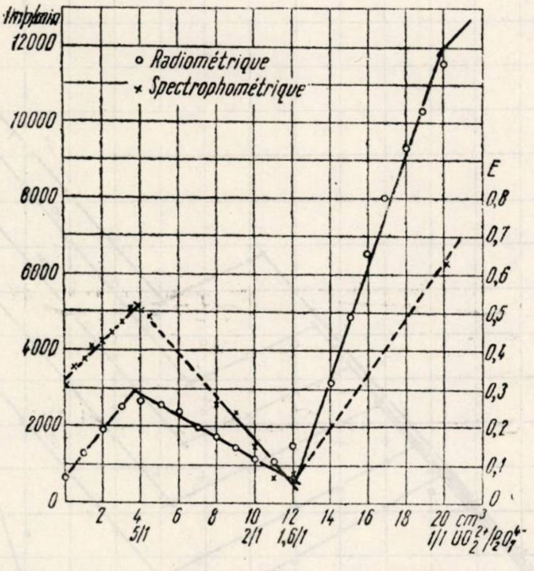


Fig. 4. — Titrage radiométrique et spectrophotométrique du nitrate d'uranyle 0,01 M (100 ml), par le pyrophosphate de sodium 0,1 M.

Comme on le voit, durant la première étape du titrage, jusqu'au rapport molaire $UO_2^{2+}/\mathbf{P_2O_7^{4-}} = 5/1$, la radioactivité de la solution monte continuellement sans formation de précipité. On remarque, en même temps, l'accroissement de la densité optique, c'est-à-dire l'intensification de la couleur jaune de la solution.

Puisque le point qui marque le début de la précipitation, c'est-à-dire la première fracture des courbes de titrage radiométrique et spectrophoto-

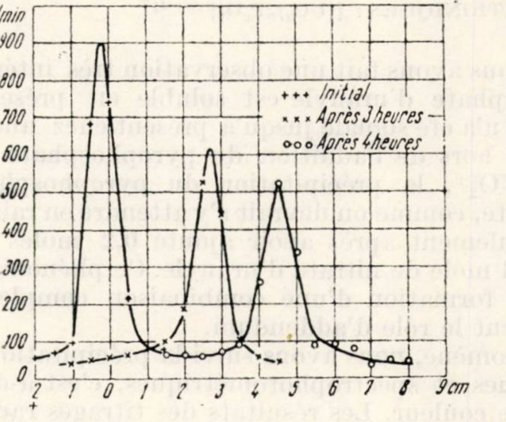


Fig. 5. — La radioélectrophorèse du complexe $[(UO_2)_5P_2O_7]^{6+}$ 0,01 M.

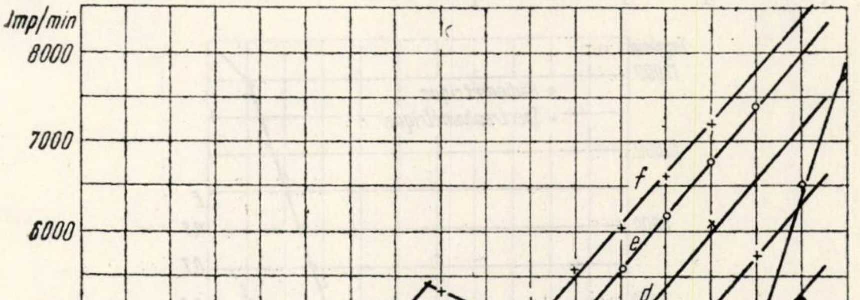


Fig. 6. — Titrage radiométrique du nitrate d'uranyle 0,01 M (*a*), en présence d'acide perchlorique 0,01 M (*b*), 0,02 M (*c*), 0,03 M (*d*), 0,04 M (*e*), 0,05 M (*f*) — 100 ml —, par le pyrophosphate de sodium 0,1 M.

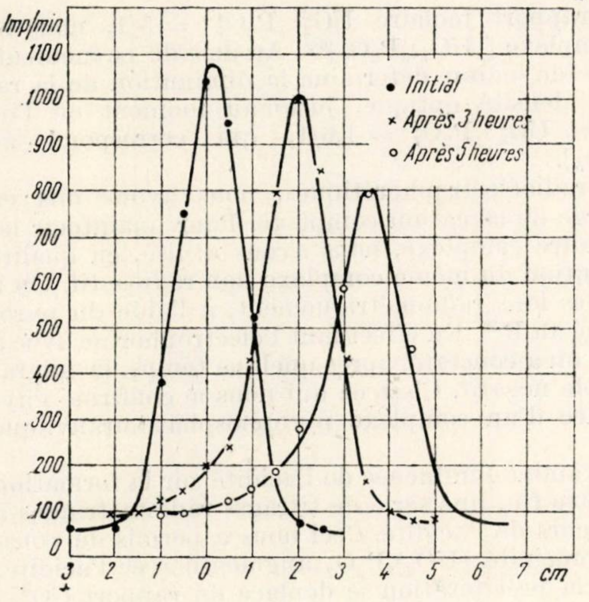


Fig. 7.— La radioélectrophorèse du complexe $[(UO_2)_4P_2O_7]^{4+}$ 0,01 M.

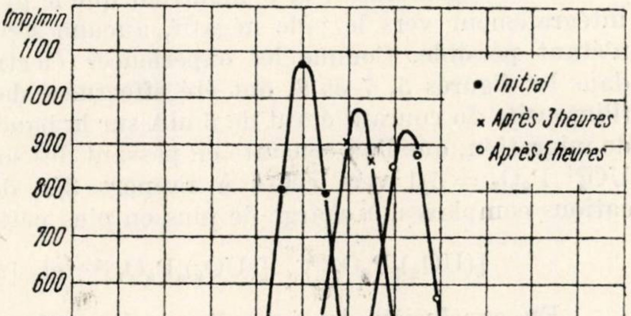


Fig. 8. — La radioélectrophorèse du complexe $[(UO_2)_3P_2O_7]^{2+}$ 0,01 M.

métrique correspond au rapport molaire $UO_2^{2+}/P_2O_7^{4-} = 5/1$, nous en déduisons qu'il s'agit du complexe $[(UO_2)_5P_2O_7]^{6+}$. Au delà de ce moment, l'addition de pyrophosphate de sodium détermine la diminution de la radioactivité ainsi que de la densité optique, jusqu'au moment où l'on atteint le rapport molaire $UO_2^{2+}/P_2O_7^{4-} = 1,6/1$, qui correspond au complexe $Na_4[(UO_2)_8(P_2O_7)_5]$.

Grâce aux mesures radioélectrophorétiques, nous avons mis en évidence le signe de la charge de ce cation complexe. Pour maintenir les conditions d'existence de notre complexe, nous avons utilisé, en qualité d'électrolyte de fond, la solution du même complexe non radioactif. On a suivi alors le mouvement des ions radiométriquement, à l'aide du pyrophosphate de sodium marqué au P^{32}. En effectuant l'électrophorèse avec à peu près 5 mA sur la bande, on a constaté, après quelque temps, la migration du complexe vers le pôle négatif. C'est ce qui nous a confirmé l'hypothèse relative à l'existence d'un complexe pyrophosphato-uranylique chargé positivement.

Ensuite, nous avons examiné l'influence de l'acidité sur la formation de ce cation complexe. A cette fin, une série de titrages radiométriques a été effectuée à plusieurs valeurs de l'acidité. Ceci nous a permis de constater que la solubilité du précipité $(UO_2)_2P_2O_7$ augmente avec l'acidité, tandis que le point initial de la précipitation se déplace du rapport $UO_2^{2+}/P_2O_7^{4-} = 5/1$ vers des rapports moindres. Pour contrôler s'il s'agit ici d'un mélange de complexe pyrophosphato-uranylique 5/1 avec le complexe neutre, nous avons effectué des électrophorèses en milieu acide, les rapports molaires UO_2^{2+}/P_2O_7 étant successivement de 4/1 et 3/1 (fig. 7 et 8).

Les diagrammes 7 et 8 montrent que le pyrophosphate s'est déplacé intégralement vers le pôle négatif, aucune séparation d'autres produits n'étant possible. Comme les expériences électrophorétiques, présentées dans les figures 5, 7 et 8, ont été effectuées dans les mêmes conditions (l'intensité du courant étant de 5 mA sur la bande), la baisse de la vitesse de migration, que l'on constate en passant des solutions à rapport molaire $UO_2^{2+}/P_2O_7 = 5/1$ vers celles à rapport 3/1, démontre la formation de cations complexes, à charge de plus en plus petite, c'est-à-dire :

$$[(UO_2)_5P_2O_7]^{6+},\ [(UO_2)_4P_2O_7]^{4+}\ \text{et}\ [(UO_2)_3P_2O_7]^{2+}.$$

En conclusion, les ions d'uranyle et de pyrophosphate réagissent tout d'abord avec formation des cations complexes $[(UO_2)_nP_2O_7]^{(2n-4)+}$, où $n = 5,4$ et 3 suivant les conditions d'acidité de la solution. C'est seulement après cela qu'a lieu la précipitation du pyrophosphate d'uranyle $(UO_2)_2P_2O_7$. En milieu neutre, celui-ci donne lieu, avec un excès de réactif, successivement à la formation d'un complexe insoluble $Na_4[(UO_2)_8(P_2O_7)_5]$ et des complexes solubles $Na_2[UO_2P_2O_7]$ et $Na_6[UO_2(P_2O_7)_2]$.

Les recherches concernant la structure, les propriétés et la stabilité des complexes mentionnés sont en cours d'étude.

BIBLIOGRAPHIE

1. K. B. Iatzimirsky et V. P. Vasiliev, «Konstanty nestoicosti komplexnykh soedinenii», Moscou, 1959.

2. S. M. Lambert et J. I. Watters, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 4262, 5606 (1957)

3. M. Bobtelski et S. Kertes, *J. Appl. Chem.*, **4**, 419, (1954) ; 5, 125, 675, (1955).

4. V. P. Vasiliev, *Zhur. fiz. Khim.*, **31**, 692 (1957).

5. B. C. Haldar, *Science and Culture*, **14**, 340 (1949) ; *Nature*, **166**, 744, (1950).

6. O. E. Schupp, P. E. Sturrok; J. I. Watters, *Inorg. Chem.*, **2**, 106 (1963).

7. L. B. Rogers et C. A. Reynolds, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2081 (1949).

8. J. Vaid et T. L. Rama Char, *Current Sci.*, **22**, 170 (1953) ; *Chem. Zentr.*, **36**, 8064 (1954).

9. J. Vaid et T. L. Rama Char, *Bull. India Sect. Electrochem. Soc.*, **7**, 5 (1958). ; *Chem. Abstr.*, 8821 (1958).

10. T. Yamane et N. Davidson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2123 (1960).

11. P. I. Yakshova, *Trudy Voronej Univ.*, **42**, 63 (1956) ; *Chem. Abstr.*, 13503 (1958).

12. R. S. Subrahmanya, *J. Indian Inst. Sci.*, **38 A**, 87 (1956).

13. A. Ram, S. Kumar, B. C. Sinha, *Indian J. Chem.*, **1**, 237 (1963).

14. S. W. Mayer et S. D. Schwartz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 5106 (1950).

15. E. Giesbrecht et L. F. Audrieth, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **6**, 308 (1958).

16. E. I. Onstott et H. A. Laitinen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4724 (1950).

17. H. Basset, W. L. Bedwell et J. B. Hutchinson, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 1412.

18. A. Girard, *Compt. rend.*, **34**, 22 (1852) ; Gmelins Handbuch-System N° 55. Verlag Chemie, Berlin, 1936, p. 183.

19. P. Chastaing, *Bull. Soc. Chim. France*, **2**, **34**, 22 (1880) ; Gmelins Handbuch-System N° 55. Verlag Chemie, Berlin, 1936, p. 183.

20. L. Ouvrard, *Compt. rend.*, 110 (1890) ; Gmelins Handbuch-System N° 55. Verlag Chemie, Berlin, 1936, p. 183.

21. P. Pascal, *Compt. rend.*, **157**, 932 (1913) ; *Chem. Zentr.*, **1914**, **1**, 113 ; *Bull. Soc. chim. France*, **4**, **13**, 1090 (1913).

22. A. Rosenheim et H. Glaser, *Z. Anorg. Chem.*, **153**, 132 (1926) ; *Chem. Zentr.*, **1926**, II, 728.

BIBLIOGRAPHIE

1. K. [illegible] et V. [illegible], « [illegible] », [illegible] (1949).
2. [illegible] et [illegible], J. Amer. Chem. Soc., 70, [illegible] (19[illegible]).
[illegible] et [illegible], J. [illegible] Chem., 1, [illegible] (1951) ; 5, [illegible] (1955).
[illegible], [illegible], 48, [illegible] (1952).
3. [illegible], Nature, 169, 711 (1952).
4. [illegible], [illegible] Chem., 4, [illegible].
5. [illegible], J. Amer. Chem. Soc., 71, [illegible].
6. [illegible], [illegible], 22, [illegible] (1953) ; [illegible], 36.
9. [illegible], [illegible], Soc., 7, [illegible].
10. [illegible], J. Amer. Chem. Soc., 82, [illegible].
11. [illegible], Chem. Abstr., [illegible].
12. [illegible], Sci., 38 A, [illegible].
13. [illegible], J. Chem. [illegible].
14. [illegible], J. Amer. Chem. Soc., 72, [illegible] (1950).
15. [illegible], J. [illegible] Chem., 4, [illegible].
16. [illegible], J. Amer. Chem. Soc., 72, [illegible].
17. [illegible], J. Chem. Soc., 1950, [illegible].
18. [illegible], [illegible] 58, [illegible].
19. [illegible], [illegible] Chem. [illegible].
20. [illegible], [illegible].
21. [illegible], 137, [illegible], Chem. [illegible].
22. [illegible], [illegible], 1936, [illegible].

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 821–826 (1965)

COMPLEXES OF CARMINIC ACID WITH TER- AND TETRAVALENT METALS I.

THE COMPLEX OF CARMINIC ACID WITH THORIUM

C. DRĂGULESCU, T. SIMONESCU and SEPTIMIA POLICEC

Academy of the Socialist Republic of Romania, Scientific Research Station, Timişoara

Received January 15, 1965

The present work is a spectrophotometric study on the thorium-carminic acid complex in absolute ethanol medium. After establishing the optimum working conditions, the 1 : 1 composition of the complex was proved by the continuous variations and the slope ratio methods. The formation constant of the complex computed by means of Job's curves at different concentrations, has the value $K = 1.2 \cdot 10^6$ moles/l.

Carminic acid and previously the extract of cochineal — whose principal component it is — was used as colour and fluorescence reagent for the identification of a relatively great number of elements [1–8] and sometimes, recently, as an indicator in chelatometry. [9]

Most of the works known are dealing with the colorimetric determination of boron from various natural products or alloys. [10–13] They are not concerned with the composition and the structure of carminic acid-metal complexes.

---

[1] F. Pavelka, *Mikrochim. Acta,* **8**, 345 (1930).

[2] I. V. Dubsky and I. Trtilek, *Chem. Obzor.*, **9**, 68 (1934).

[3] I. V. Dubsky, *Chem. listy,* **34**, 91 (1940).

[4] L. Szebellédy and I. Iónás, *Ber. ung. pharmaz. Ges.*, **12**, 412 (1936).

[5] L. Szebellédy and I. Iónás, *Mikrochim. Acta,* **1**, 46 (1937).

[6] I. Bognár, *Ung. Z. Chem.*, **59**, 24 (1953).

[7] G. Charlot, *Analyt. Chim. Acta,* **1**, 218 (1947).

[8] SS. Musstafin and Ic. A. Kaschkowskaja, *Zhur. obshchei Khim.*, **26** (88), 2381 (1956).

[9] V. G. Goryushina and E. V. Romanova, *Zavodskaya Labor.*, **23**, 781 (1957).

[10] F. P. Sorkin, *Zhur. prikl. Khim.*, **9**, 1505 (1936).

[11] Kenneth W. Puphal, James A. Merrill, Glem L. Booman and James E. Rein, *Analyt. Chem.*, **30**, 1612 (1958).

[12] Durward L. Callicoat and John D. Wolszon, *Analyt. Chem.*, **31**, 1434 (1959).

[13] W. I. Ross and J. C. White, *Talanta,* **3**, 311 (1960).

The present paper describes the results of a spectrophotometric study on the thorium-carminic acid complex in order to establish its composition and stability.

EXPERIMENTAL

APPARATUS

The absorbance measurements were carried out with a C. Zeiss spectrophotometer, model VSU 1, and a Pulfrich photometer with Elpho (C. Zeiss Jena, G.D.R.). Glass cells of various lengths were used.

REAGENTS

Carminic acid (CA) solution: an approx. $1 \cdot 10^{-2}$ M solution was prepared by dissolving 4.9240 g carminic acid "Merck" *p.a.* in 250 ml absolute ethanol "Reactivul" (Romania) *p.a.*, under gentle warming on water bath. The solution was then passed through a filtering crucible 4 G and transferred into a 1 l volumetric flask and made up to volume with absolute ethanol. The carminic acid content was determined by the evaporation at 70° of a certain volume of the solution and weighing of the residuum. The $1 \cdot 10^{-3}$ M work solution was obtained from this stock solution by appropriate dilution with absolute ethanol.

Thorium nitrate solution was prepared by dissolving approx. 0.552 g $Th(NO_3)_4 \times H_2O$ "Merck" (with a min. content of 46 % ThO_2), in 1 l absolute ethanol. The thorium content of this $1 \cdot 10^{-3}$ M solution was determined by complexometrical standardization.

RESULTS AND DISCUSSION

The reaction between carminic acid and Th^{+4} in absolute ethanol medium is accompanied by the appearance of a blue colour with more or less violet shades depending on the excess of reagent. The absorption spectra of carminic acid are shown in figure 1 (1) with the maximum at 500 mμ, as well as those of the Th-Ca complex (2), whose curve essentially modified, has its maximum translated with approx. 70 mμ towards greater wavelengths.

The reaction of the Th-CA complex formation may be considered practically instantaneous, as after 15 minutes the optical density of the solution does not grow by more than 0.8%, remaining constant afterwards.

The complex is stable for a long time — more than two weeks. For solutions with reagent excess, a precipitation of the complex takes place after approx. 24 hours.

The validity of Lambert-Beer's law was verified and it was proved to be obeyed by every absorbent species (CA and Th-CA) in the whole range of concentrations used. For the Th-Ca complex the law is obeyed up to at least 100 γ thorium.

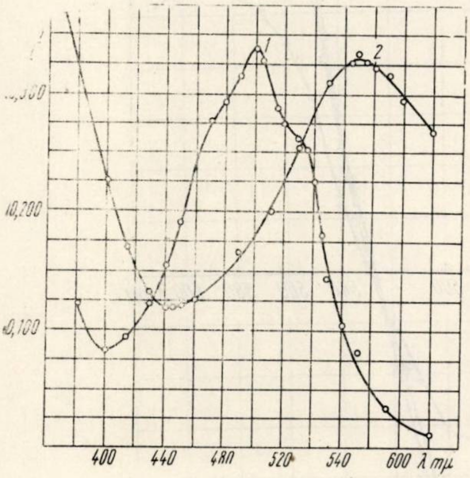


Fig. 1. — The absorption spectra of the carminic acid, $4 \cdot 10^{-5}$ M (1) and of the Th-CA complex, $8 \cdot 10^{-5}$ M(2). The cell: 0.999 cm.

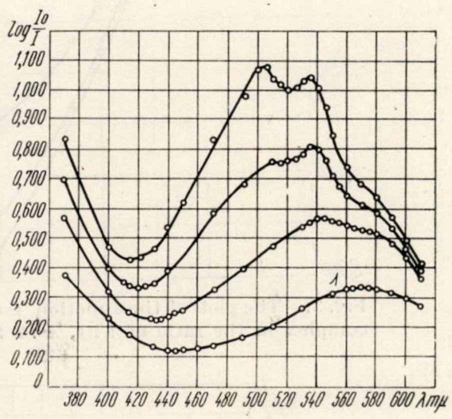


Fig. 2. — The absorption curves of the Th-CA complex in the ratio of 1 : 1 (*1*) of concentration $8 \cdot 10^{-5}$ M, 1 : 2 (*2*), $12 \cdot 10^{-5}$ M, 1 : 3 (*3*), $16 \cdot 10^{-5}$ M and 1 : 4 (*4*), $20 \cdot 10^{-5}$ M. The cell: 0.999 cm.

The analytical application of this reaction will form the object of one of our next researches.

The absorption spectra of the Th-Ca complex obtained by the variation of the ligand proportion against that of the metal one in the ratio 1, 2, 3, and 4, are plotted in figure 2. With increasing ligand amount the curves perform a translation of the absorption maxima towards the range of smaller wavelengths and a second peak appears, corresponding to the absorption maximum of the carminic acid.

In order to remove from the curves represented in figure 2, the carminic acid absorption influence, which is appreciable in the respective spectral range, in figure 3, the difference between the experimental optical density (curves 1, 2, 3 from fig. 2) and the computed one, on the assumption that no reaction would occur, the function Y as ordinate, was plotted against the wavelength. The shape identity of the three curves with their maxima and minima at the same wavelength, suggests the formation of a simple compound.

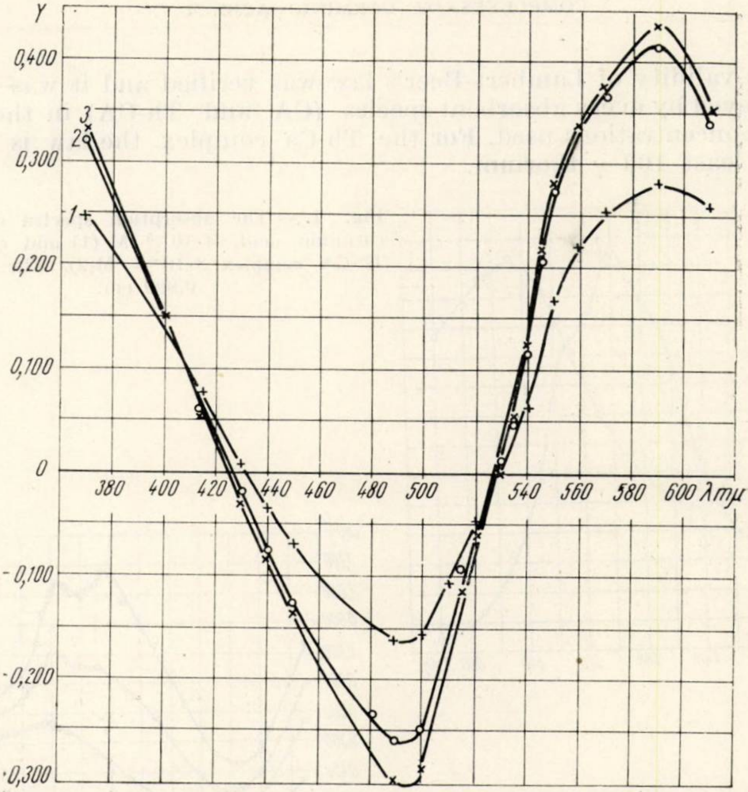


Fig. 3. — The plot of the function Y at various wavelengths for the Th-CA complex in the ratio of 1 : 1, 1 : 2 and 1 : 3 (curves *1*, *2* respectively *3*).

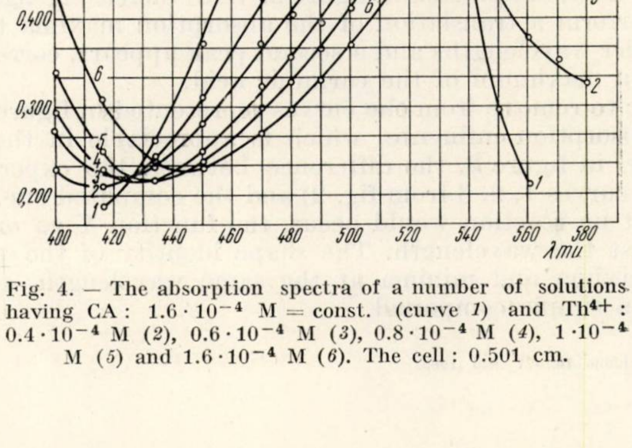


Fig. 4. — The absorption spectra of a number of solutions having CA : $1.6 \cdot 10^{-4}$ M = const. (curve *1*) and Th^{4+} : $0.4 \cdot 10^{-4}$ M (*2*), $0.6 \cdot 10^{-4}$ M (*3*), $0.8 \cdot 10^{-4}$ M (*4*), $1 \cdot 10^{-4}$ M (*5*) and $1.6 \cdot 10^{-4}$ M (*6*). The cell : 0.501 cm.

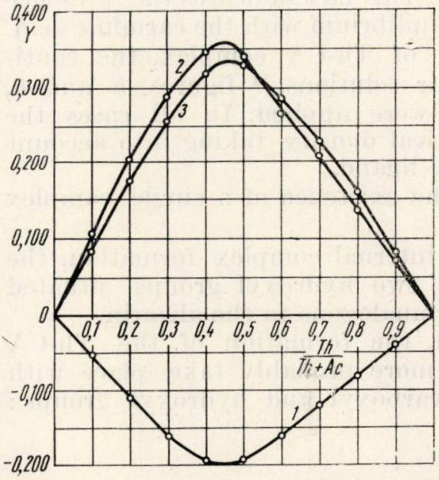


Fig. 5. — The continuous variations method for the Th-CA complex λ = 500 mμ (*1*), 570 mμ (*2*) and 610 mμ (*3*). Solutions' concentration $4 \cdot 10^{-4}$ M. The cell : 0.501 cm.

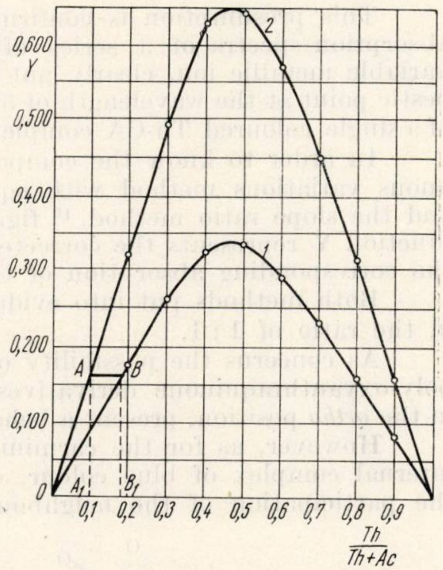


Fig. 6. — The continuous variations method for the Th-CA complex at various concentrations : $2 \cdot 10^{-4}$ M (*1*), $4 \cdot 10^{-4}$ M (*2*) λ = 610 mμ. The cell : 0.501 cm.

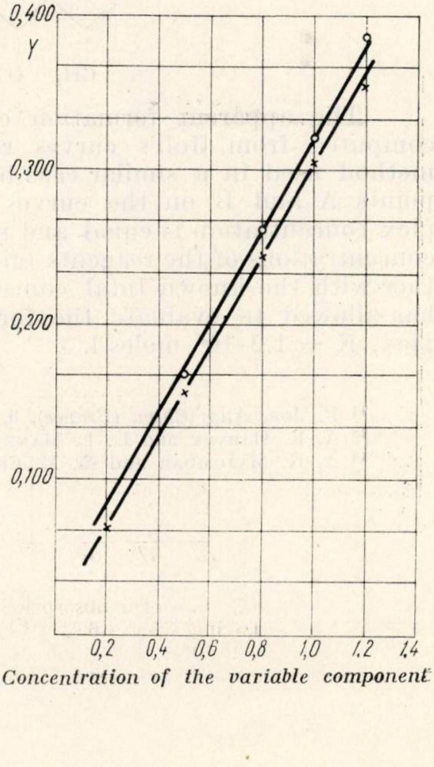


Fig. 7. — Slope ratio method for the Th-CA complex. x, CA = variable ; 0, Th^{4+} = variable. The concentration of the constant component = $1.2 \cdot 10^{-4}$ M. λ = 610 mμ. The cell : 0.999 cm.

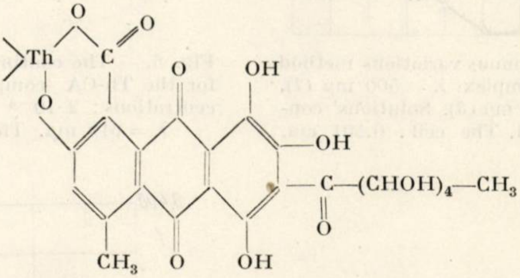
This presumption is confirmed by the diagram in figure 4. The absorption spectra of a series of solutions with constant ligand and variable metallic ion, clearly put into evidence the existence of an isobestic point at the wavelength of 527 mμ. This fact indicates the presence of a single coloured Th-CA complex in equilibrium with the carminic acid.

In order to know the composition of Th-CA complex, the continuous variations method with equimolar solutions,[14] figures 5 and 6, and the slope ratio method,[15] figure 7, were applied. In all cases the function Y represents the corrected optical density taking into account the corresponding absorption of the CA ligand.

Both methods put into evidence the existence of a single complex in the ratio of 1 : 1.

As concerns the possibility of the internal complex formation, the poly-oxyanthraquinone derivatives with two hydroxyl groups situated in the *ortho* position, present a behaviour analogous to the alizarin.

However, as for the carminic acid, the formation of the Th-CA internal complex of blue colour, could more probably take place with the participation of the neighbouring carboxyl and hydroxyl groups :



The apparent formation constant of the Th-CA complex was computed from Job's curves represented in figure 6, by means of a method used in a similar case by Majumdar and Chakrabartty.[16] In the points A and B on the curves (2) and (1) (fig. 6), the Th-CA complex concentration is equal and may be computed by means of the initial concentrations of the reagents (given by the points A_1 and B_1). This, together with the known total concentration of thorium and carminic acid, has allowed to evaluate the formation constant of the Th-CA complex, $K = 1.2 \cdot 10^6$ moles/l.

---

[14] P. Job, *Ann. Chim. (France)*, **9**, 113 (1928).

[15] A. E. Harvey and D. L. Manning, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4488 (1950).

[16] A. K. Majumdar and M. M. Chakrabartty, *Analyt. Chim. Acta*, **19**, 372 (1958).

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 827–835 (1965)

COMPLEXES OF CARMINIC ACID WITH TER- AND TETRAVALENT METALS. II

COMPLEXES OF CARMINIC ACID WITH GALLIUM AND INDIUM

C. DRĂGULESCU, T. SIMONESCU and SEPTIMIA POLICEC

Academy of the Socialist Republic of Romania, Scientific Research Station, Timişoara

Received January 15, 1965

A spectrophotometric study of the complexes formed by the carminic acid (CA) with the ions of Ga^{III} and In^{III} in absolute ethanol medium was performed. After establishing optimum working conditions of the two complexes, their 1 : 1 composition was examined by continuous variations and the slope ratio method. In the In-CA system, with large dilutions and high In-CA ratios, Job's curves, as well as the isobestic ones suggest the formation of other complexes, too, without being able to obtain sufficiently conclusive information herein. The instability constant of the Ga-CA complex, has the value $K = 6.55 \cdot 10^{-5}$ moles/l.

By continuing our research on the metal-chelate complexes of carminic acid (CA), we are presenting in this paper the formation conditions and the composition of the complexes yielded by this acid with the ions of Ga^{III} and In^{III} in absolute ethanol medium.

EXPERIMENTAL

All determinations were carried out with the apparatus mentioned in paper I. [1]

REAGENTS

The $1 \cdot 10^{-3}$ M carminic acid solution in absolute ethanol and its standardization was the same as that in paper I. [1]

Gallium nitrate. For a $1 \cdot 10^{-3}$ M solution in absolute ethanol, $Ga(NO_3)_3 \cdot 8\,H_2O$ Mathey "Specpure" London, was used. Its concentration was verified complexometrically with EDTA.

---

[1] C. Drăgulescu, T. Simonescu and Septimia Policec, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 819 (1965).

Indium nitrate. The $1 \cdot 10^{-3}$ M solution in absolute ethanol was prepared by dissolving the indium nitrate obtained from the suitable quantity of metallic indium *p.a.* "Serva" Heidelberg.

RESULTS AND DISCUSSION

Carminic acid reacts in absolute ethanol medium forming cherry-red coloured complexes with the ions of Ga^{III} and violet coloured ones, with those of In^{III}.

The absorption spectra of these complexes are showed in figure 1, respectively by the curves no. 2 and 3, the Ga-CA complex (2) having the absorption maximum at 505 mμ, and the In-CA one (3) at 538 mμ. The complexing reaction is revealed by a slight bathochromic effect for the Ga-CA complex and a much stronger one for the In-Ca complex.

Both reactions studied are practically instantaneous. The complexes are stable for at least a week. The measurements were made 15 minutes after their preparation.

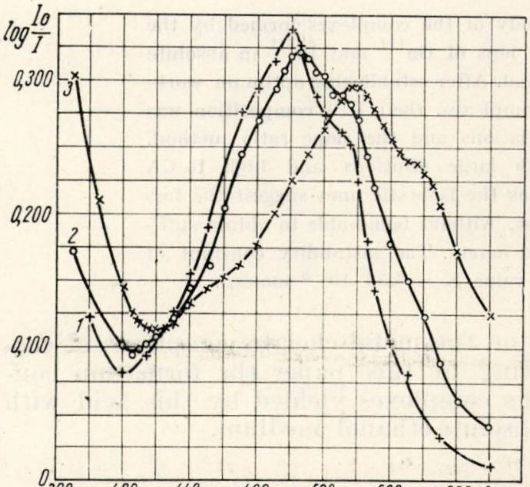


Fig. 1. — The absorption spectra of the carminic acid, $4 \cdot 10^{-5}$ M (1) and of the Ga-CA, $8 \cdot 10^{-5}$ M (2) and In-CA, $8 \cdot 10^{-5}$ M (3) complexes. The cell : 0.999 cm.

Lambert-Beer's law is verified for the whole range of concentrations used, its validity being proved for each absorbent species. For the Ga-CA complex, the law is obeyed up to at least 150 γ gallium, and for the In-CA one, up to at least 50 γ indium.

The analytical application of these results will form the object of one of our next researches.

The Ga-CA complex. The examination of the absorption spectra of the Ga-CA complexes at different molar ratios, figure 2, curves 1, 2 and 3, shows that besides the change of shape, a slight translation of the absorption maximum of curves 2 and 3 from the maximum of curve 1 and towards that of the reagent, also takes place.

If we subtract from the absorption curve of the Ga-CA complex in the ratio 1 : 2 (fig. 2, curve 2), the absorption curve of the carminic acid, we get the absorption curve of the Ga-CA complex in the ratio 1 : 1. Similarly, the difference between the absorption curve of the Ga-CA complex in a ratio of 1 : 3 and the corresponding absorption computed for a $8 \cdot 10^{-5}$ M solution of carminic acid, leads also to the curve of the Ga-CA complex in a ratio of 1 : 1. The two differences joined in the same graph together with the curve of the Ga-CA complex in a ratio of 1 : 1, are represented in figure 3. The shape identity of the three curves leads to the assumption of the existence of a single Ga-CA complex in a ratio of 1 : 1.

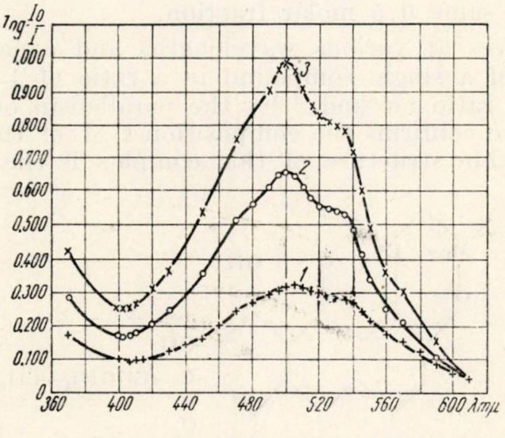


Fig. 2. – The absorption spectra of the Ga-CA complexes in the ratio of 1 : 1 (curve *1*), 1 : 2 (*2*) and 1 : 3 (*3*). The solutions' concentration $8\cdot10^{-5}$ M (*1*), $1.2\cdot10^{-4}$ M (*2*), $1.6\cdot10^{-4}$ M (*3*). The cell : 0.999 cm.

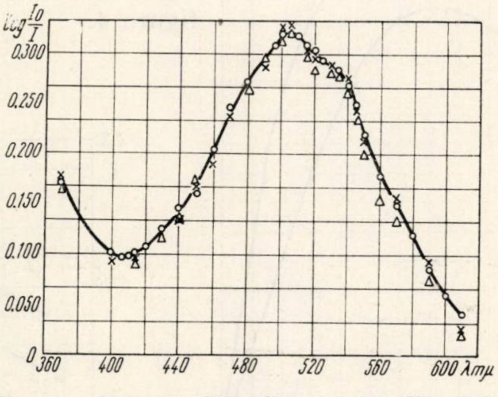


Fig. 3. – Curve *1* of the figure 2 (○). The difference between the curves *2* and *4* (fig. 2) (△), as well as that between the curve *3* (fig. 2) and the corresponding absorption of an $8\cdot10^{-5}$ M CA curve (x). The cell : 0.999 cm.

The continuous variations method with equimolar solutions allowed to reveal the composition of the Ga-CA complex, [2] (fig. 4). As concerns this graph, we specify that the ordinate represents the corrected optical density — the function Y — taking into account the suitable absorption of the carminic acid. Determinations carried out with a five times smaller concentration, led to a curve with the maximum corresponding to the same 0.5 molar fraction.

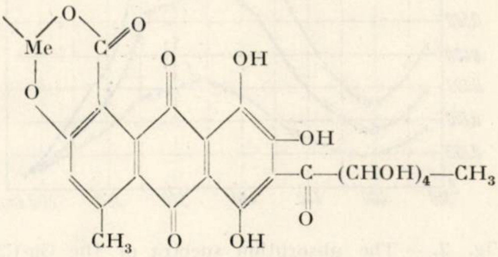
---

[2] P. Job, *Ann. Chim.* (*France*), **9**, 113 (1928).

Job's curves at various wavelengths and concentrations confirm the formation of a single compound in a ratio of 1 : 1.

The slope ratio method, [3] by the parallelism of the curves 1 and 2 in figure 5 also confirms the composition 1 : 1 of the Ga-CA complex.

The probable structure of this complex is the following :



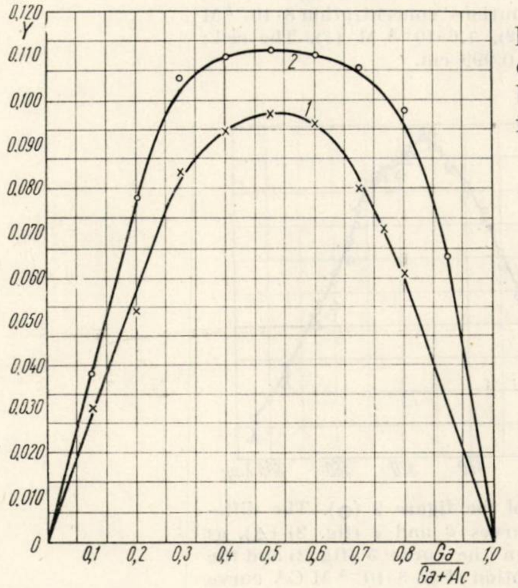


Fig. 4. — The continuous variations method for the complex Ga-CA at $\lambda = 530$ mμ (curve *1*), and $\lambda = 574$ mμ (*2*). The solutions' concentration $4 \cdot 10^{-4}$ M. The cell : 0.501 cm.

An estimation of the stability of the Ga-CA complex was obtained by computing the instability constant from curve 1 in figure 4.

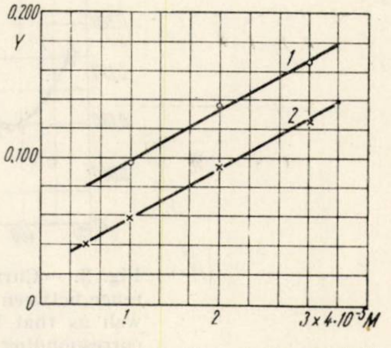


Fig. 5. — Concentration of the variable component. Curve *1*, Ga variable (○); curve *2*, CA variable (x). The concentration of the constant component $2 \cdot 10^{-4}$ M. $\lambda = 274$ mμ. The cell : 1.000 cm.

---

[3] A. E. Harvey and D. L. Manning, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4488 (1950).

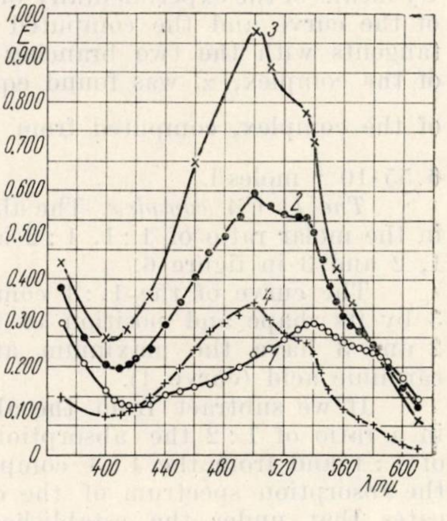


Fig. 6. — The absorption spectra of the In-CA complex in the ratio of 1 : 1 (*1*), 1 : 2 (*2*), 1 : 3 (*3*) and of the carminic acid (*4*). Concentrations : $8 \cdot 10^{-5}$ M, $1.2 \cdot 10^{-4}$ M, $1.6 \cdot 10^{-4}$ M respectively $4 \cdot 10^{-5}$ M. The cell : 0.999 cm.

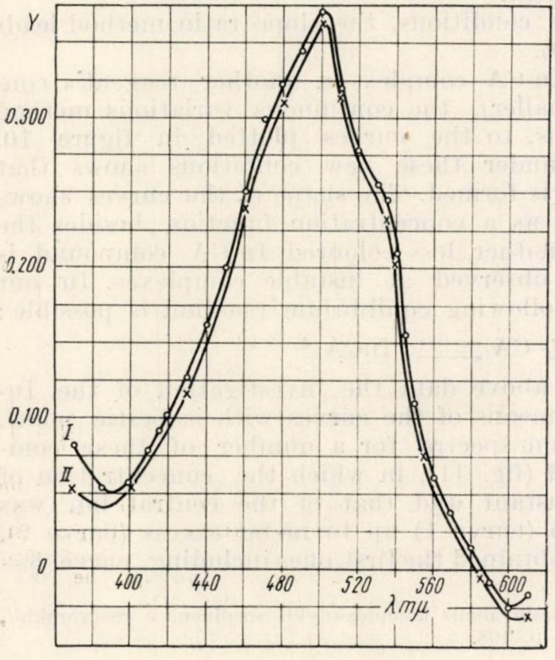


Fig. 7. — The difference between the 1 : 2 In-CA complex curve (*2*, fig. 6) and of the 1 : 1 complex one (*1*, fig. 6) leads to curve I ; the same for the complexes 1 : 3 and 1 : 2, to curve II.

By means of the experimentally obtained optical density, at the maximum of the curve and the computed one, at the intersection point of the tangents with the two branches of the curve, the dissociation degree of the complex, α, was found equal to 0.331. The instability constant of the complex, computed from the relation $K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha}$ has the value $6.55 \cdot 10^{-5}$ moles/l.

The In-CA complex. The absorption spectra of the In-CA complex in the molar ratio of 1 : 1, 1 : 2 and 1 : 3 are represented by the curves 1, 2 and 3 in figure 6.

The curve of the 1 : 1 complex is different from that of 2 and 3 by its shape and position of the absorption maximum; the curves 2 and 3 have the maximum at the same wavelength as the pure carminic acid (curve 4).

If we subtract from the absorption curve of the In-CA complex in a ratio of 1 : 2 the absorption curve of the complex in the ratio of 1 : 1 and from the 1 : 3 complex curve that of the 1 : 2 one, we get the absorption spectrum of the carminic acid (fig. 7). This fact indicates that under the established working conditions the In-CA complex does not appear in a metal : ligand ratio greater than 1.

In order to establish the composition of the complex which is formed, the continuous variations method with equimolar solutions was used in this case, too. Job's curves for various wavelengths (fig. 8) show their maximum at the same molar ratio, confirming the existence of an 1 : 1 In-CA complex.

Under analogous working conditions, the slope ratio method leads to the same conclusion (fig. 9).

If we investigate the In-CA complex in another reagent's concentration range (ten times smaller), the continuous variations method leads, for different wavelengths, to the curves plotted in figure 10. The position of the maxima under these new conditions shows that another, 2 : 1, In-CA complex is formed. The shape of the curves shows that in the examined system, as a concentration function besides the coloured In_2-CA compound, another less coloured In-CA compound is also formed. Such cases are observed at instable complexes. In our case the existence of the following equilibrium reaction is possible :

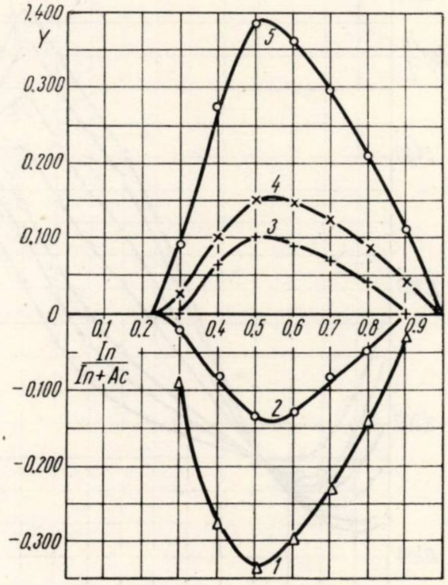
$$In_2CA + CA \rightleftarrows 2\,InCA$$ [4]

In order to confirm the above data the investigation of the In-CA system was continued by means of the curves with isobestic point. For this purpose the absorption spectra for a number of these complex solutions were determined (fig. 11), in which the concentration of the ligand was maintained constant and that of the central ion was varied progressively from zero (curve 1) up to metal excess (curve 7). A beam of curves was thus obtained the first ones including curve 6 —

---

[4] A. K. Babko, "Fiziko-khimicheski analiz komplexknykh soedineni v rastvorakh", Izd. Akad.Nauk U.S.S.R., Kiev, 1955, p. 108.

Fig. 8. — The continuous variations method for the In-CA complex at $\lambda = 492$ mμ (*1*), 460 mμ (*2*), 530 mμ (*3*), 615 mμ (*4*) and 574 mμ (*5*). The concentration of the solutions : $4 \cdot 10^{-4}$ M. The cell : 0.501 cm.



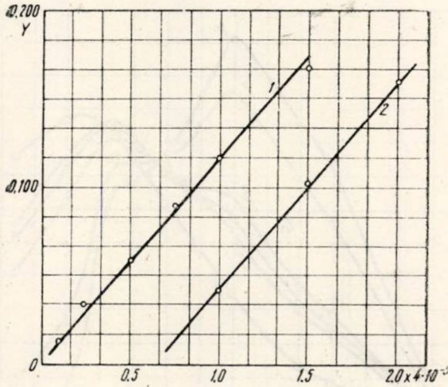


Fig. 9. — Concentration of the variable component. Slope ratio method for the In-CA complex. The concentration of the constant component $1.2 \cdot 10^{-4}$ M. Curve *1* and *2*, carminic acid, respectively In^{3+} variable. $\lambda = 575$ mμ. The cell : 0.501 cm.

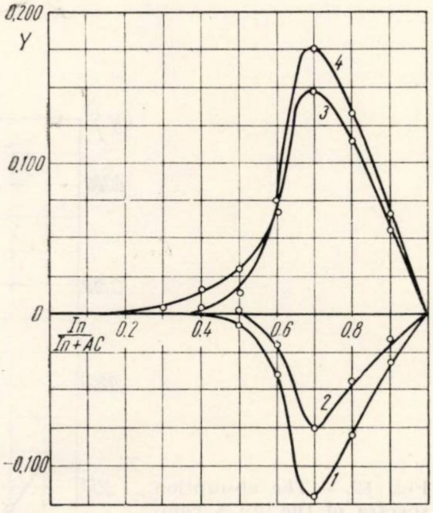


Fig. 10. — The continuous variation method for the In-CA complex at $\lambda = 490$ mμ (*1*), 460 mμ (*2*), 610 mμ (*3*) and 575 mμ (*4*). The concentration of the solutions : $4 \cdot 10^{-5}$ M. The cell : 2.998 cm.

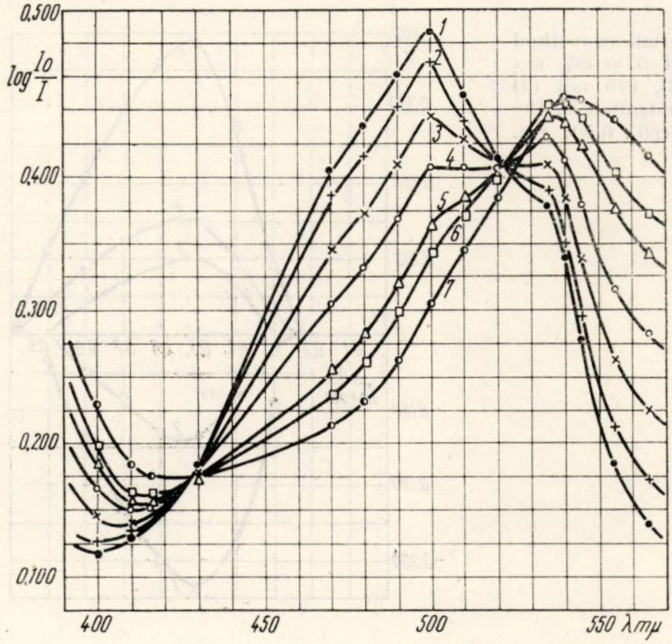


Fig. 11. — The absorption spectra of the In-CA complex. The concentration of CA : $1.2 \cdot 10^{-4}$ M = const. The concentration of In^{3+} variable : zero (*1*), $4 \cdot 10^{-5}$ M (*2*), $6 \cdot 10^{-5}$ M (*3*), $8 \cdot 10^{-5}$ M (*4*), $1 \cdot 10^{-4}$ M (*5*), $1.2 \cdot 10^{-4}$ M (*6*) and $1.6 \cdot 10^{-4}$ M (*7*). The cell : 0.501 cm.

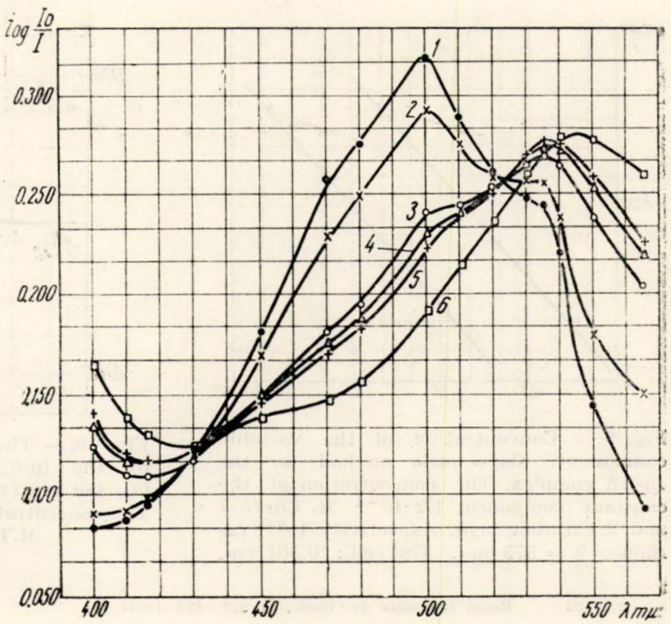


Fig. 12. — The absorption spectra of the In-CA complex. The concentration of the CA : $1.2 \cdot 10^{-5}$ M = const. The concentration of In^{3+} variable : $4 \cdot 10^{-6}$ M (*1*), $8 \cdot 10^{-6}$ M (*2*), $1.2 \cdot 10^{-5}$ M (*3*), $1.6 \cdot 10^{-5}$ M (*4*), $2 \cdot 10^{-5}$ M (*5*), $2.4 \cdot 10^{-5}$ M (*6*). The cell : 2.998 cm.

corresponding to the equimolar ratio of the components — intersecting at the wavelength of 521 mμ. The existence of an isobestic point proves the simultaneous presence in the solution of only two coloured compounds in equilibrium, the sum of their concentration being constant.[5] Consequently, under the specified working conditions, the existence in the solution of a simple equilibrium between the carminic acid and a simple coloured 1 : 1 In-CA complex (as already proved by the continuous variations method, too) could be accepted as probable.

If the isobestic determinations were wholly repeated for a ten times smaller concentration, we got the diagram from figure 12. By the intersecting of the first five curves — the last one corresponding to a large excess of metallic ion with respect to the equimolar composition of the complex — an isobestic point occurs again. In this case, however, curve 6, corresponding to a 2 : 1 In-CA molar ratio is the first one, of the investigated series, which does not pass yet through the isobestic point of the system.

From the presented data it follows that in the studied In-CA system the existence of only one complex in the ratio of 1 : 1 is confirmed. For greater dilutions and In-CA ratios, the isobestic curves suggest the formation of other complexes without having the possibility to obtain sufficiently conclusive information with respect to them.

---

[5] L. Vareille, *Bull. Soc. chim. France*, **1955**, 870.

corresponding to the equimolar ratio of the components [illegible] ration, at the wavelength of [illegible]. The existence of an isobestic point proves the simultaneous presence in the solution of only two coloured compounds in equilibrium, the [illegible] constant.[5] [illegible] under the [illegible] existence of the zone of a [illegible] between the [illegible] and with a simple complex [illegible] the continuous variations method [illegible]

If the isobestic determination [illegible] three smaller concentrations we got the [illegible] representing the first five curves. [illegible] corresponding to a large excess of [illegible] ion with respect [illegible] of the complex [illegible] point occurs again. In this case, however, curve 6, corresponding to a [illegible] In-CA molar ratio [illegible] of the investigated series, which does not pass through the isobestic point of [illegible].

From the presented data it follows that in the studied [illegible] and the existence of only one complex in the ratio of [illegible] is confirmed. For greater dilutions and In-CA ratios, the isobestic curves suggest the formation of other complexes without having the possibility to obtain sufficiently conclusive information with respect to them.

[5] [illegible] 1954 [illegible]

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 837–842 (1965)

FORMATION OF COMPLEX ERBIUM HALIDES BY REFRACTOMETRY IN AQUEOUS SOLUTIONS

P. SPACU and EUGENIA IVAN

Division of the Chemistry of Lanthanides and Actinides, Inorganic Chemistry Centre of the Academy of the Socialist Republic of Romania, Bucharest

Received January 15, 1965

In concentrated aqueous solutions, the refractometric method evidenced for the systems $ErCl_3-Me^ICl$ (Me^I = Na, K, Rb) the formation of the stable combination $Me^I[ErCl_4]$. For the systems $ErBr_3 - Me^IBr$ (Me^I = Na, K), no evidence for the formation of any combination can be found.

The studies of A. K. Baev [1] and of G. I. Novicov and A. K. Baev [2] indicated the existence in vapour state of complex halides $K[LnX_4]$ of lanthanides. The formation of this type of complexes in concentrated aqueous solutions was also put into evidence by us through refractometric studies on systems of type $LnCl_3-Me^ICl$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Yb and Me^I = Na, K, Cs). [3]

Recently G. A. Semenov and co-workers, [4] by their mass-spectrometric investigations, reported the stability in gaseous state at high temperatures of complex ions in the system $ErCl_3 - KCl$ in the molar ratio 1:1.

The present paper, continuing the refractometric study on the formation in concentrated aqueous solutions of complex halides of lanthanides, reports the results obtained for the systems : $ErX_3 - Me^IX$ where X = Cl, Br, and Me^I = Na, K, Rb.

---

[1] A. K. Baev, Dissertation Leningrad State Univ., 1962.

[2] G. I. Novicov and A. K Baev, *Vestnik Leningrad Univ. ser. fiz. khim.*, **16**, 89 (1962); *Chem. Abstr.*, **58**, 2889 (1963)

[3] P. Spacu, I. Albescu and Eug. Dragomir, *Studii și Cercetări Chim., Acad. R.P.R.*, **10**, 97 (1962); **11**, 345 (1962); **12**, 267, 277, 373 (1963).

[4] S. A. Semenov and F. G. Gavryuchenkov, *Zhur. neorg. Khim.*, **9**, 224 (1964).

EXPERIMENTAL

Equimolar solutions were used (1 molar) by applying the principle of continuous variations, and the deviation Δn was graphically represented *versus* the composition of the mixture.

$$\Delta n = n_t - n_D^{20^\circ}$$

The experimental refraction index $n_D^{20^\circ}$ was determined at 20° by means of a Zeiss immersion refractometer, for the sodium D line.

The theoretical refraction index n_t was calculated according to the formula :

$$n_t = \frac{xn_1 d_1 + yn_2 d_2}{xd_1 + yd_2} - \frac{xyd_1 d_2}{(xd_1 + yd_2)^2} \left[B_1 c_1^2 + B_2 c_2^2 - (B_1 + B_2) c_1 c_2\right]$$

where : x and y are the volumes of ErX_3 and Me^IX taken according to Job principle

n_1, n_2 — refraction indices for ErX_3 and Me^IX respectively

d_1, d_2 — densities of ErX_3, Me^IX.

B_1, B_2 — characteristic constants of the initial components.

The constants were algebraically calculated from the variation of the refraction index with the concentration for a series of 10–15 solutions from each component of the system.

In the case of the ErX_3-KX systems, non-equimolar solutions (1:2) were also used, by applying the molar ratio method.

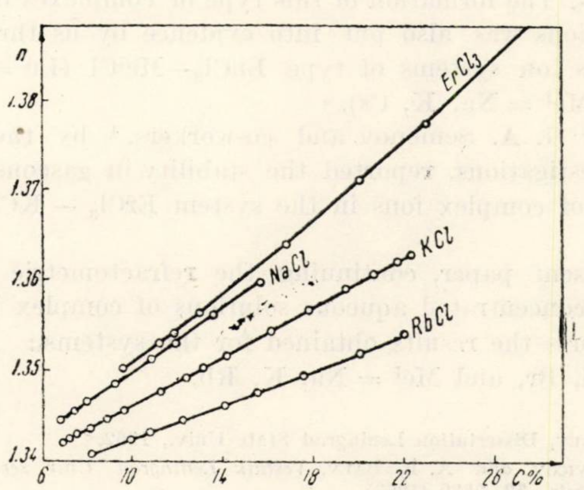


Fig. 1. — Variation curves of the refraction index with the concentration for $ErCl_3$, NaCl, KCl, RbCl, aqueous solutions.

In this case the theoretical refraction index was calculated according to the following formula

$$n_t = \frac{xn_1 d_1 + yn_2 d_2 + wn_3 d_3}{nd_1 + yd_2 + wd_3}$$

Δn is represented against the molar ratio of the components.

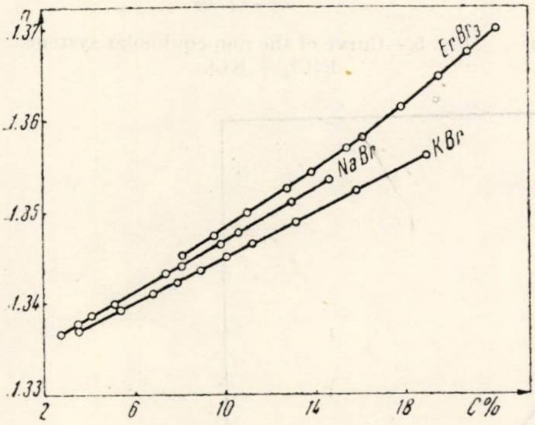


Fig. 2. — Variation curves of the refraction index with the concentration for $ErBr_3$, NaBr, KBr aqueous solutions.

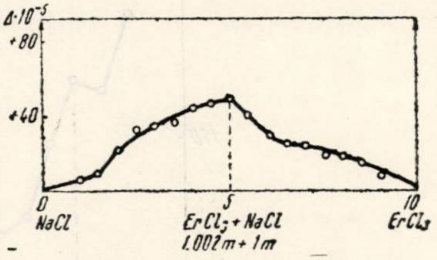


Fig. 3. — Curve of the equimolar system $ErCl_3$ + NaCl.

The experimental results are given in the accompanying tables and figures :

A. STUDY OF THE SYSTEMS $ErCl_3 - Me^ICl$, $Me^I = Na$, K, Rb

Table 1

Systems studied	Initial components	Conc. %	$d_{20°}$	$n_D^{20°}$	$B_1 \cdot 10^{-5}$
$ErCl_3$ – NaCl	$ErCl_3$	27.48	1.32854	1.38894	1.267
	NaCl	5.84	1.04014	1.34301	0.1774
$ErCl_3$ – KCl	$ErCl_3$	27.40	1.32840	1.38882	1.267
	KCl	7.584	1.04722	1.34304	0.254
$ErCl_3$ – KCl	$ErCl_3$	27.40	1.32840	1.38882	
	KCl	14.936	1.09722	1.35311	
$ErCl_3$ – RbCl	$ErCl_3$	27.40	1.32840	1.38882	1.267
	RbCl	12.20	1.09424	1.34433	0.393

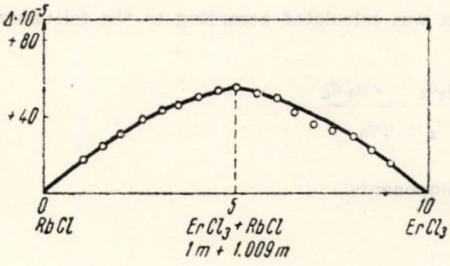


Fig. 4. — Curve of the equimolar system $ErCl_3$ + KCl.

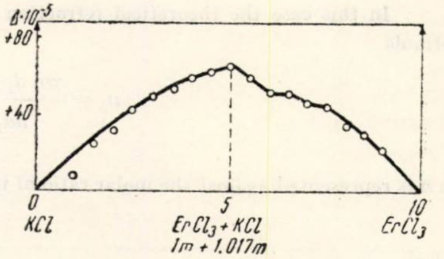


Fig. 5. — Curve of the non-equimolar systems $ErCl_3$ + KCl.

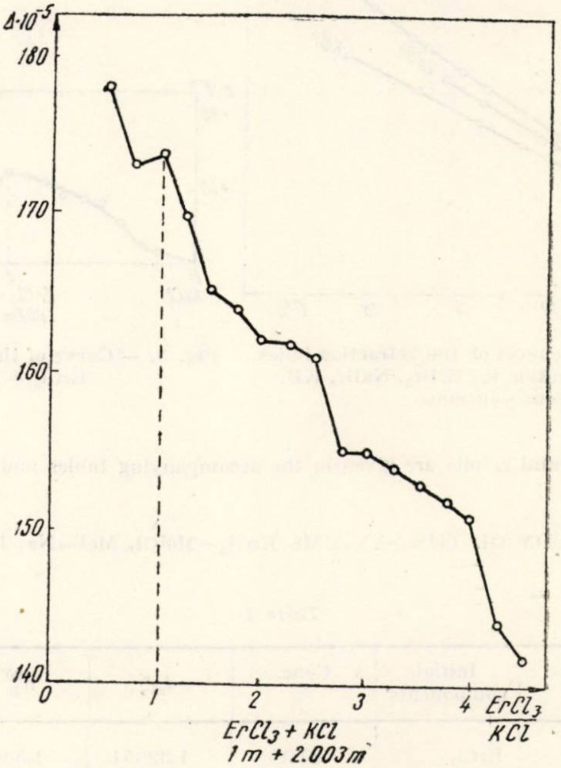


Fig. 6. — Curve of the equimolar systems $ErCl_3$ + RbCl.

DISCUSSION

According to the experimental results for equimolar mixtures (1 molar), a compound of type $Me^I[ErCl_4]$, Me^I = Na, K, Rb is always formed, irrespective of the alkali chloride. These compounds are very stable, according to the deviation values.

The study of the non-equimolar system $ErCl_3-KCl$ (1 :2) confirms the formation of the compound corresponding to the molar ratio 1 :1.

The tendency of yielding compounds corresponding to the ratios 1 :2 and 1 :3 is evidenced on the deviation curves by the existence of plateaus indicating at the same time a lower stability of the respective compounds.

B. STUDY OF THE SYSTEMS $ErBr_3-Me^IBr$, Me^I=Na, K

Table 2

Systems studied	Initial components	Conc. %	d_{20}°	$n_D^{20°}$	$B_1 \cdot 10^{-5}$
$ErBr_3-NaBr$	$ErBr_3$	20.386	1.22226	1.36705	1.38
	NaBr	5.161	1.03931	1.34004	0.7445
$ErBr_3-KBr$	$ErBr_3$	20.386	1.22226	1.36705	1.38
	KBr	5.939	1.04192	1.33990	0.603
$ErBr_3-KBr$	$ErBr_3$	20.386	1.22226	1.36705	
	KBr	11.925	1.08913	1.34754	

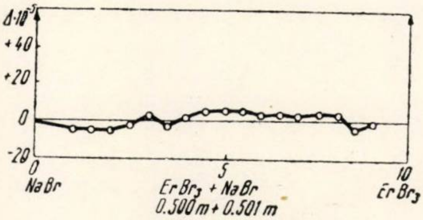


Fig. 7. — Curve of the equimolar systems $ErBr_3 + NaBr$.

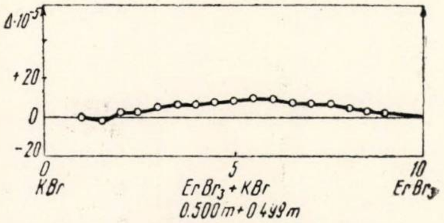


Fig. 8. — Curve of the equimolar system $ErBr_3 + KBr$.

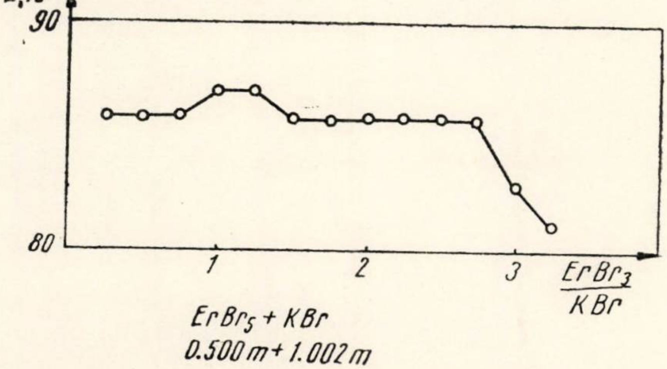


Fig. 9. — Curve of the non-equimolar system $ErBr_3 + KBr$.

DISCUSSION

The results obtained in the study of systems $ErBr_3-Me^IBr$ in equimolar solutions (0.5 molar) show that in this case no combination is formed; the deviations are slight and have even negative values.

The results obtained in the case of non-equimolar solutions (0.5 : 1) lead to the same conclusion; the deviation curve has no maximum and is almost linear.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 843–848 (1965)

SPECTROMETRIC DETERMINATION OF RARE EARTHS WITH 3-(*p*-SULPHOPHENYL-AZO)-1,8-DIHYDROXY-NAPHTHALENE-3,6-DISULPHONIC ACID (SPADNS)

P. SPACU, E. ANTONESCU and S. PLOŞTINARU

Inorganic Chemistry Research Centre of the Academy of the Socialist Republic of Romania, Bucharest

Received January 22, 1965

This paper presents a study on rare earths compounds with SPADNS. By applying Job's method it was found that in solution compounds having the ratio 1 : 2, respectively $[Me(SPADNS)_2]^-$ are formed.

3-(*p*-sulphophenyl-azo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid (SPADNS) was initially proposed by G. Banerje[1] as an indicator for complexometric titration of zirconium[2] and thorium.[3]

With these elements SPADNS forms complex compounds in aqueous solution, having either a blue-violet colour (thorium) or red-pink (zirconium), which are stable in acid solution. This allowed the utilization of the reagent for the spectrophotometric determination of thorium[4, 5] and of zirconium,[6] as well as of fluorine from ores,[7] the last one being based on a colorimetric determination method of alkaline fluorides with SPADNS.[8] In a previous work[9] SPADNS is used together with methyl violet for precipitating thorium.

In G. Banerje's work on the determination of thorium with SPADNS on discussing the interference of elements usually associated with thorium, it is shown that under working conditions (pH = 2.6——3.6), the optical density of the reagent, as well as of the complex are not altered by the ceritic earths.

[1] G. BANERJE, *Z. analyt. Chem.*, **146**, 415 (1955).
[2] G. BANERJE, *Z. analyt. Chem.*, **148**, 349 (1955).
[3] G. BANERJE, *Z. analyt. Chem.*, **147**, 105 (1955).
[4] G. BANERJE, *Analyt. Chim. Acta*, **16**, 56 (1957).
[5] J. A. COOPER and U. J. VERNON, *Analyt. Chim. Acta*, **23**, 351 (1960).
[6] G. BANERJE, *Analyt. Chim. Acta*, **16**, 62, (1957).
[7] RICHARD P. and HOLLINGWORTH, *Analyt. Chem.*, **29**, 1130 (1957).
[8] G. BANERJE, *Science and Culture*, **20**, 611 (1955).
[9] K. SUDHALATHA, *Talanta*, **10**, 934 (1963).

The tests made on SPADNS and rare earths mixtures at various pH values, however, showed us that in weak acid media a change takes place in the reagent's colour — in the presence of rare earths — namely from red to violet-red. In the present paper the compounds formed between rare earths (Ce, Sm, Eu, Gd, Er, Yb) and SPADNS, as well as the optimum working pH value, are pointed out.

For the establishment of the compounds composition the continuous variation method developed by Ostromyslensky and P. Job [10, 11] was applied.

EXPERIMENTAL

In order to study rare earths compounds with SPADNS in solution according to Job's method, equimolar rare earths and SPADNS solutions of 2×10^{-4} M concentration have been used.

The reagent was supplied by "Chemapol" Prague; the determinations were made by using a VSU—1 Zeiss Jena spectrophotometer.

The absorption spectra of the reagent aqueous solution both in the visible and in the ultra-violet region were determined. As it may be seen from figure 1, two maxima were found in ultra-violet, i.e. at 240 and 300 mμ and one maximum of about the same value in visible, at 500 mμ. Determinations carried out in visible spectrum with reagent solutions containing rare earths show a shift of absorption band towards larger wavelengths, accompanied by an appreciable decrease in the absorption intensity. As it may be seen from figure 2, for compounds of rare earths with SPADNS, absorption takes place at 580 mμ.

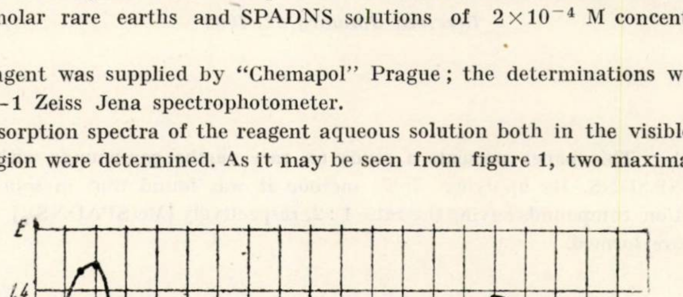


Fig. 1. — Absorption curves for SPADNS in ultra-violet and visible range.

---

[10] L. Ostromyslensky, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **44**, 268 (1911).

[11] P. Job, *Ann. Chim.*, **9**, 113 (1928).

For determining the SPADNS required concentration, the effect of various reagent amounts on a constant quantity of 2 ml, 2×10^{-4} M $CeCl_3$ solution was studied. The results illustrated by figure 3 show that for obtaining the proper compound a quantity of 4 ml SPADNS 0.05 % aqueous solution is sufficient.

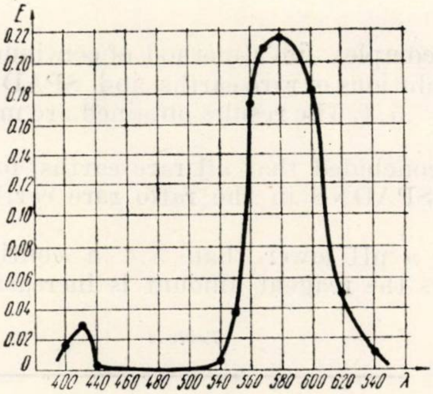


Fig. 2. — Absorption curve for Ln-SPADNS.

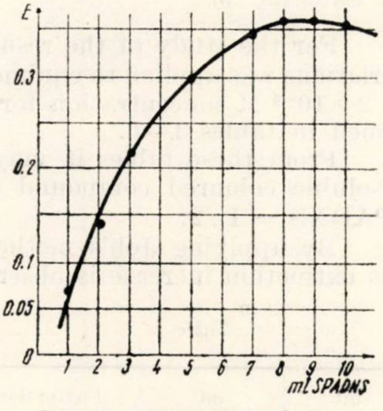


Fig. 3. — The effect of the amount of reagent.

Effect of pH. The absorption of some solutions containing Ce and organic reagent for various pH values was determined. In all cases absorption was compared with that obtained for pure reagent solution, considered as reference solution, at the same pH value. The absorption has a maximum and remains constant for pH = 5.4 — 5.8. For lower pH values the solution leaves its violaceous colour and the extinction decreases. For pH values higher than 7, in diluted solutions, a similar phenomenon is observed. In concentrated solutions the hydroxide of rare earths precipitates, appears in an intensive violet colour. Extinction variation depending on pH is illustrated in figure 4.

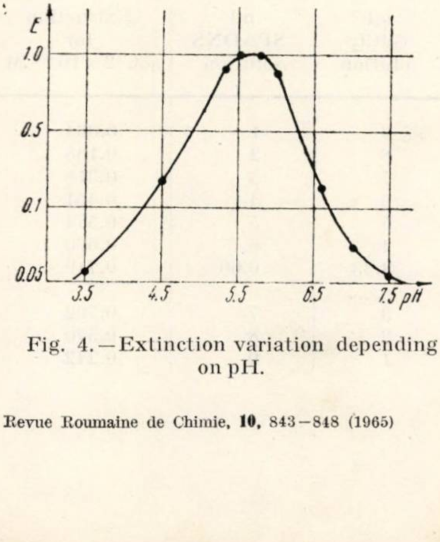


Fig. 4. — Extinction variation depending on pH.

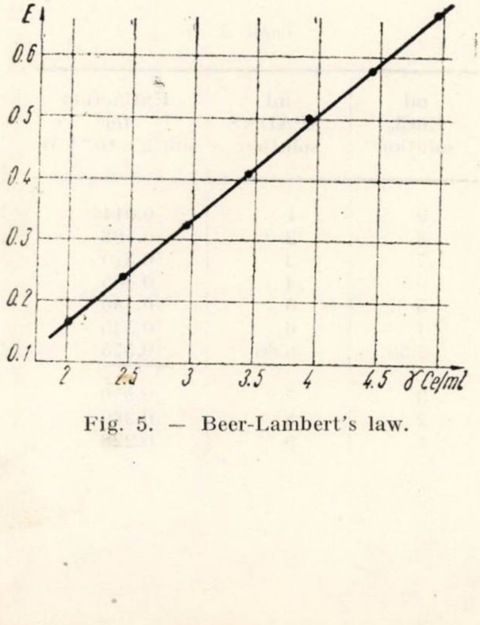


Fig. 5. — Beer-Lambert's law.

Effect of time. After 24 hours from the preparation of the rare earths-SPADNS complex, no changes in extinction values were observed.

The extinction curve as function of metal concentration shows, that for all studied elements the Lambert-Beer's law is followed for concentrations higher than 2 γ rare earths, corresponding to extinction values in the range of 0.184—0.327 mμ, according to the studied rare earths (fig 5).

For the study of the resulting complex Job's method of continuous variations was applied to equimolar solutions of rare earths and SPADNS at 2×10^{-4} M concentration for pH = 5.4. The results obtained are mentioned in tables 1—6.

From these tables it may be concluded that all rare earths form a soluble coloured compound with SPADNS in the ratio rare earths : SPADNS = 1 : 2.

By applying Job's method for a pH lower than 5.4 a continuous extinction increase is observed as the reagent amount is increasing,

Table 1

ml $CeCl_3$ solution	ml SPADNS solution	Extinction for sol. 2×10^{-4} M
9	1	0.114
8	2	0.225
7	3	0.325
6	4	0.430
5	5	0.510
4	6	0.574
3.33	6.66	0.591
3	7	0.580
2	8	0.450
1	9	0.232

Table 2

ml $SmCl_3$ solution	ml SPADNS solution	Extinction for sol. 2×10^{-4} M
9	1	0.07
8	2	0.264
7	3	0.406
6	4	0.545
5	5	0.689
4	6	0.775
3.33	6.66	0.785
3	7	0.768
2	8	0.568
1	9	0.238

Table 3

ml $EuCl_3$ solution	ml SPADNS solution	Extinction for sol. 2×10^{-4} M
9	1	0.014
8	2	0.198
7	3	0.310
6	4	0.405
5	5	0.480
4	6	0.545
3.33	6.66	0.575
3	7	0.550
2	8	0.380
1	9	0.228

Table 4

ml $GdCl_3$ solution	ml SPADNS solution	Extinction for sol. 2×10^{-4} M
9	1	0.064
8	2	0.168
7	3	0.318
6	4	0.461
5	5	0.574
4	6	0.660
3.33	6.66	0.719
3	7	0.702
2	8	0.570
1	9	0.242

Table 5

ml $ErCl_3$ solution	ml SPADNS solution	Extinction for sol. 2×10^{-4} M
9	1	0.05
8	2	0.194
7	3	0.284
6	4	0.423
5	5	0.565
4	6	0.670
3.33	6.66	0.693
3	7	0.670
2	8	0.569
1	9	0.242

Table 6

ml $YbCl_3$ solution	ml SPADNS solution	Extinction for sol. 2×10^{-4} M
9	1	0.127
8	2	0.321
7	3	0.495
6	4	0.660
5	5	0.771
4	6	0.887
3.33	6.66	1.00
3	7	0.870
2	8	0.670
1	9	0.266

so that it is not possible to draw a conclusion with regard to the compound which is forming. This fact allows us to assert that compounds having the 1 : 2 ratio can be formed only for pH values ranging from 5.4 to 5.8.

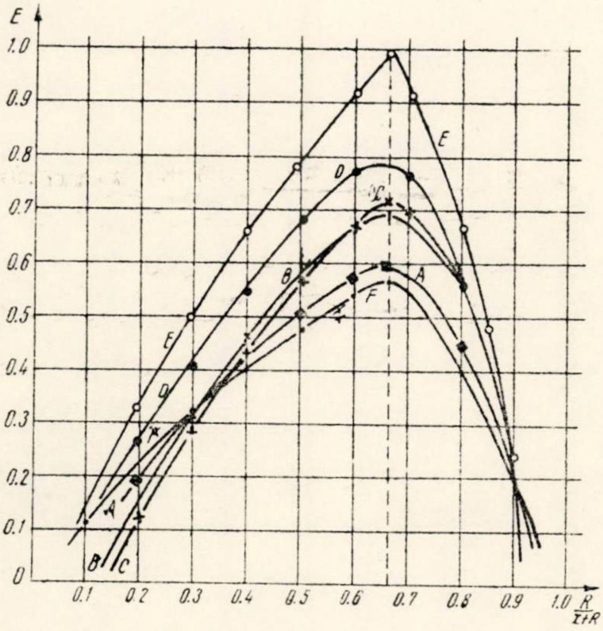


Fig. 6. — Job's method applied to $[Ln(SPADNS)_2]^-$ compounds.

A – Ce-SPADNS
B – Er-SPADNS
C – Gd-SPADNS
D – Sm-SPADNS
E – Yb-SPADNS
F – Eu-SPADNS

From the curves, given in figure 6, it clearly results that under usual working conditions the most stable is the compound with ytterbium.

Thus, it may be stated that the general formula of compounds formed in solution is $[\mathrm{Me}\,(\mathrm{SPADNS})_2]^-$ where Me = Ce ; Eu ; Sm ; Gd ; Er ; Yb.

We also tried to set off these compounds by Asmus' method but the obtained results were not satisfactory.

CONCLUSIONS

From the spectrophotometric study of $\mathrm{LnCl_3} - \mathrm{SPADNS}$ (Ln = = Ce ; Eu ; Sm ; Gd ; Er ; Yb) systems, it may be concluded that for pH = 5.4 – 5.8 soluble coloured compounds are formed, characterized by the formula $[\mathrm{Me}\,(\mathrm{SPADNS})_2]^-$.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 849–864 (1965)

HETEROCYCLIC ORGANOBORON COMPOUNDS. III[1–4]

SYMMETRY AND COORDINATION OF SPIRANIC SUBSTITUTED 3-HYDROXY-2-PROPEN-1-ONE *o*-PHENYLENE AND *o*-VINYLENE BORATES

A. T. BALABAN, C. N. RENŢEA, MARIA MOCANU-PARASCHIV and ELENA ROMAŞ

Institute of Atomic Physics, P. O. Box 35, Bucharest

Received February 3, 1965

Unlike tropophenylene spiroborates which are yellow and non-hygroscopic, pyrylophenylene spiroborates are colourless and readily decompose on exposure to air. This is interpreted as being due to the lower symmetry of the latter spiroborates which makes Kekulé formulas for the pyrylium moiety impossible. Symmetrical yellow non-hygroscopic spiroborates are formed from 1,3,2-dioxaboroles and β-dicarbonylic compounds or other bidentate ligands. The structures and spectra of these spiroborates are discussed.

INTRODUCTION

The increasing interest in the chemistry of organic boron compounds is evidenced by the large number of reviews[5–9] and monographs[10–13] published the last nine years, and by the publication of a "Progress"

---

[1] Preceding parts in the series are to be considered references.[2,3]

[2] A. T. Balaban, G. Mihai, R. Antonescu and P. T. Frangopol, *Tetrahedron*, **16**, 68 (1961).

[3] A. T. Balaban, I. Bally, R. J. Bishop, C. N. Renţea and L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2382.

[4] Preliminary communication, A. T. Balaban, C. N. Renţea and M. Mocanu, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 2049.

[5] M. F. Lappert, *Chem. Rev.*, **56**, 959 (1956).

[6] W. Gerrard and M. F. Lappert, *Chem. Rev.*, **58**, 1081 (1958).

[7] B. M. Mihailov, *Uspekhi Khim.*, **28**, 1450 (1959).

[8] J. C. Sheldon and B. S. Smith, *Quart. Rev.*, **14**, 200 (1960).

[9] P. M. Maitlis, *Chem. Rev.*, **62**, 223 (1962).

[10] A. V. Topchiev, S. V. Zavgorodnyi and Ya. M. Paushkin, ,,Boron Fluoride and its Compounds as Catalysts in Organic Chemistry'' Pergamon Press, London, 1959 (translated after the Russian monograph, Izd. Akad. Nauk. SSSR, Moscow 1956, p. 82).

[11a] W. Gerrard, "The Organic Chemistry of Boron", Academic Press, London, 1961, p. 91.

[11b] Mc Cusker, "Organoboron Compounds" The Ronald Press Comp., New York, 1964.

[12] R. F. Gould (editor), "Boron-Nitrogen Chemistry", (Advances in Chemistry Series, N⁰ 42), Amer. Chem. Society, Washington, 1964 ; chapter 23 by M. J. S. Dewar, p. 227.

[13a] H. Steinberg, "Organoboron Chemistry", vol. 1, Interscience, New York, 1964.

[13b] R. M. Adams (editor), "Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes", Interscience, New York, 1964.

series[14]. This interest is due to the search for high-energy fuels and for high-temperature resistant polymers,[14a] to the ready availability of borohydrides and boron halides, and to the problems raised by the bonding in boranes[15] and in borazarenes.[9,12,14b]

Compounds with sp^2 hybridization of the tricoordinated boron atom are electron-deficient and planar and are stable only if back-coordination from NR_2, OR or Hal atoms[16a] can complete the octet around boron; such compounds possess electrophilic reactivity and resemble carbonyl compounds (i. e. the boron atom is frequently equivalent to a carbonyl group in aliphatic or aromatic compounds). In compounds with sp^3 hybridization the tetracoordinated boron atom carries a formal negative charge and an electron octet; such compounds have a tetrahedral arrangement of valencies around the boron atom, as evidenced by the preparation of optically active spirans consisting in boron, carbon and hydrogen atoms[16b].

Dicoordinated boron atoms with double bonds $B = O$, $B = N$ or $B = C$ are unstable: boronic anhydrides RBO trimerize to boroxines.[17] With the possible exception of borinic acid salts $R_2BO^{\ominus}$, bond orders under 1.4 have been observed for $B = O$ or $B = C$ bonds, but higher bond orders (up to 1.8) were observed for $B = N$ bonds.[18] No monocoordinated boron compounds. e. g. BF akin to N_2 and CO, [18-20] are known, owing to the large electronegativity differences and to the fact that the boron atom can hardly have an electron octet in di- or monocoordinated compounds.

TROPOPHENYLENE AND PYRYLOPHENYLENE SPIROBORATES

In order to obtain information on the relative stabilities of tri- and tetracoordinated boron compounds, we investigated [2] the yellow products formed from 3-alkoxy-1, 3,2-benzodioxaboroles and tropolones.

[13c] R. M. ADAMS, "Boron and Boron Compounds", vol. 1, Wiley, New York, 1964.

[13d] J. A. KOHN, W. F. NYE and G. K. GAULÉ, "Boron. Synthesis, Structure and Properties", Plenum Press Inc., New York, 1960.

[14] H. STEINBERG and A. L. MC CLOSKEY (editors), "Progress in Boron Chemistry", vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1964; a) Chapter 4, by A. H. SOLOWAY, p. 203; b) Chapter 5, by M. J. S. DEWAR, p. 235; c) Chapter 7 by R. KÖSTER, p. 289.

[14d] A. G. MASSEY, *New Scientist*, **9**, 484 (1961).

[15] a) W. N. LIPSCOMB, "Boron Hydrides", W. A. Benjamin, New York, 1963;
b) A. STOCK, "Hydrides of Boron and Silicon", Cornell Univ. Press, 1957.

[16a] E. W. ABEL, W. GERRARD and M. F. LAPPERT, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2895.

[16b] K. TORSELL, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 87 (1962).

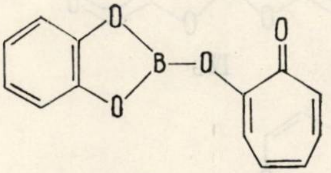
[17] I. HAIDUC, "Introducere în chimia ciclurilor anorganice". Ed. Acad. R.P.R., Bucharest, 1960.

[18] J. GOUBEAU, *Angew. Chem.*, **69**, 77 (1957).

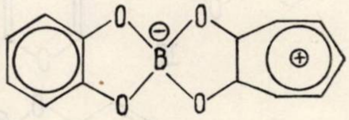
[19] K. FAJANS, *Chem. Eng. News*, **27**, 900 (1949).

[20] A. T. BALABAN, *Izv. Akad. Nauk, Otdel. Khim. Nauk*, **1960**, 2260.

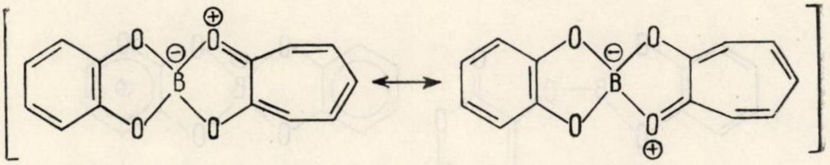
These compounds can either have a tricoordinated planar structure, I, or a tetracoordinated dipolar spiranic structure, II. Increased stabilization of the positive charge by delocalization over the tropylium ring was expected to favour the latter structure. Indeed, UV and IR spectral data as well as the chemical stability indicated structure II[2]. Decisive evidence for this tropophenylene spiroborate structure was provided by the dipole moment measurement which gave for the methyl-derivative obtained from β-methyltropolone the high value of 8.24 ± 0.03 Debye units, [3] close to the calculated range of 8.6–9.2 D for II, in contrast to 4.4–5.7 D calculated for I.



I



IIa



IIb

IIc

In order to compare pyrylium with tropylium we prepared 5- and 4-pyrylophenylene spiroborates (pentaoxa spiroborates IV and VI), from 1,3,2-benzodioxaborole and 3-hydroxy-4-pyrone [3] or 3-hydroxy-2-pyrone[4, 21, 22], respectively.

Both pyrylophenylene compounds are markedly different from the tropophenylene spiroborate II : they are colourless and hygroscopic. Spectral evidence shows that the spiranic coordinated structures IV and VI are easily opened to trigonal structures III and V.

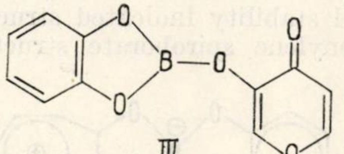
We inferred [3] that this difference was due to a greater difference between resonance energies of II and I than of IV and III or of VI and V. This conclusion must be revised. A more important factor is the pairwise equivalence of the oxygen atoms in II evidenced by the fact that two equivalent structures II b and II c may be written. On the contrary, the oxygen atoms in IV or VI are not equivalent because

---

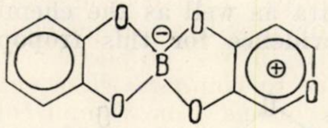
[21] R. H. Wiley and C. H. Jarboe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2398 (1956).

[22] H. Limpricht, *Liebigs Ann. Chem.*, **165**, 257 (1873).

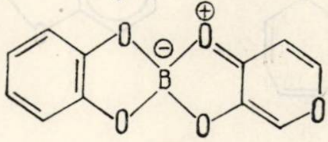
only one structure can be written (IVb and VIb respectively). Thus the positive charge lies only on the carbonyl oxygen and cannot reside on the hydroxyl oxygen from the 3-hydroxy-pyrones. Therefore the



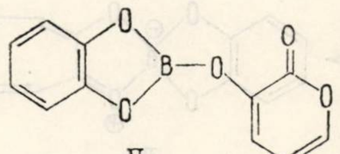
III



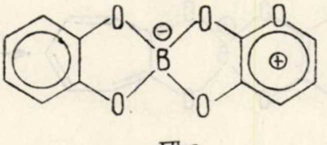
IVa



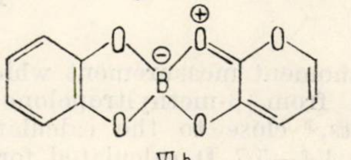
IVb



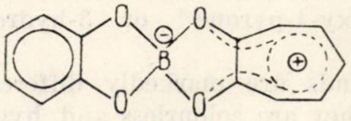
V



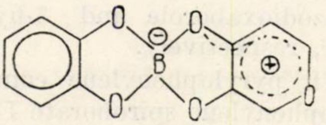
VIa



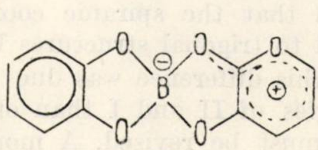
VIb



IId



IVc



VIc

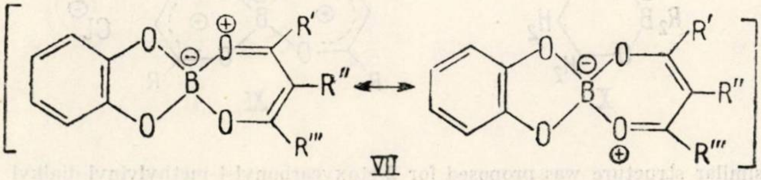
Kekulé formulas IIb, IIc, IVb and VIb are to be preferred to the formulas IIa , IVa and VIa, which are misleading. The difference originates in the greater delocalization of II relatively to IV or VI, which can be depicted as IId, IVc and VIc.

REACTION OF BENZODIOXABOROLES WITH 1,3-DIKETONES

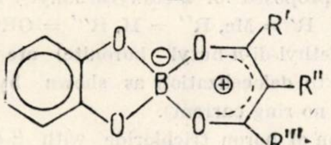
2-*n*-Butoxy-1,3,2-benzodioxaborole reacts with acetylacetone affording a yellow now-hygroscopic compound VII *b*, R′ = R‴ = Me, R″ = = H, similar in its properties with the tropophenylene spiroborate II. In order to compare these classes of compounds, the reaction was applied to various β-dicarbonyl compounds and other bidentate ligands and to various dioxaboroles.

Compound VII *b* (R′ = R‴ = Me, R″ = H) has been described previously [23,24], and also VII *d* (R′ = Me, R″ = H, R‴ = Ph). Similar compounds are the well-known chelated difluoroboronites IX (R = F), obtained from β-diketones and boron fluoride [25], or from the BF_3-catalysed acylation of ketones [26−34]; these compounds can also be obtained by heating anhydrides with boron fluoride, when the anhydride undergoes self-acylation and decarboxylation to "low-melting" complexes [35].

In the reaction of tri-*n*-propylboron with acetylacetone, propene was reported to be evolved leaving IX (R = Pr, R′ = R‴ = Me, R″ = H). This and related compounds were



VII



VII′

---

[23] H. Schäfer and O. Braun, *Naturwiss.*, **39**, 280 (1952).

[24] H. Funk and H. Koch, *Wiss. Z. Univ. Halle*, **8**, 1025 (1959).

[25] G. T. Morgan and R. B. Tunstall, *J. Chem. Soc.*, **125**, 1963 (1924).

[26] H. Meerwein, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **66**, 411 (1933).

[27] H. Meerwein and D. Vossen, *J. prakt. Chem.*, [2], **141**, 149 (1934); H. Meerwein and W. Pannwitz, *J. prakt. Chem.*, [2], **141**, 123 (1934).

[28] H. Meerwein, K. Bodenbrenner, P. Borner, F. Kunert and K. Wunderlich, *Liebigs Ann. Chem.*, **632**, 38 (1960).

[29] F. G. Young, F. C. Frostick Jr., J. J. Sanderson and C. R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 3635 (1950); C. R. Hauser, F. C. Frostick Jr. and E. H. Man, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3231 (1952).

[30] J. D. von Mikusch-Buchberg and A. N. Sagredos, *Liebigs Ann. Chem.*, **681**, 118 (1965).

[31] C. R. Hauser, F. M. Swamer and J. T. Adams, *Org. Reactions*, **8**, 59 (1954) and further references therein.

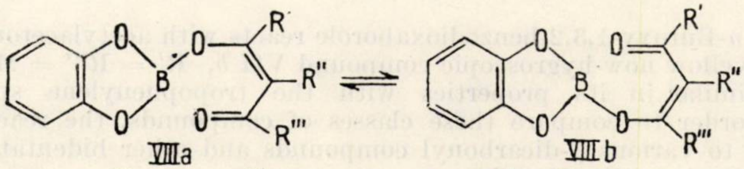
[32] H. Musso and K. Figge, *Liebigs Ann. Chem.*, **668**, 15 (1963).

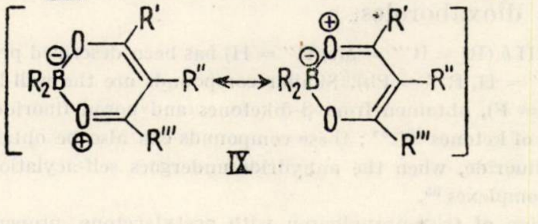
[33] E. Leucht and W. Riedel, *Liebigs Ann. Chem.*, **669**, 55 (1963).

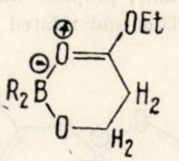
[34] R. D. Youssefyeh, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3901 (1963).

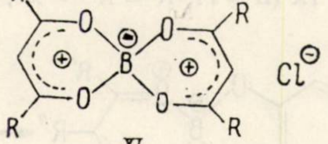
[35] H. Musso and K. Figge, *Liebigs Ann. Chem.*, **668**, 1 (1963).

also prepared from acetylacetone and R_2BOAlk (R = Pr, Bu)[36a], or R_3B (R = Me).[36b]


VIIIa VIIIb


IX


X


XI

A similar structure was proposed for 2-etoxycarbonyl-1-methylvinyl-dialkyl or -diaryl boronites IX (R = *n*-Bu or Ph, R′ = Me, R″ = H, R‴ = OEt) which, unlike the saturated analogue X (1-ethoxycarbonylethyl-di-*n*-butyl boronite) are stable to hydrolysis and oxidation.[37, 38] This must be due to delocalization as shown by formulas IX (but not to aromaticity [11a, 37] since there is no ring current).

Interestingly, the reaction of boron trichloride with β-diketones [39, 40] or with β-ketoacids [39] was reported to take a different course, namely to involve two moles of β-diketone for one mole of BCl_3. The structure of the compounds is probably ionic XI.[41] (cf. also [42]).

Table 1 contains the structures and elementary analyses of spiroborates VII, XII and XIII, prepared from 2-*n*-butoxy-1,3,2-benzo-

---

[36] a) B. M. Mihailov and Yu. N. Bubnov, *Izv. Akad. Nauk, Otdel. khim. Nauk*, **1960**, 1883;

b) M. F. Hawthorne and M. Reintjes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5016 (1964).

[37] W. Gerrard, M. F. Lappert and R. Shafferman, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3648.

[38] L. A. Duncansson, W. Gerrard, M. F. Lappert, H. Pyszora and R. Shafferman, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3652.

[39] A. Rosenheim, M. Loewenstamm and L. Singer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **36**, 1833 (1903).

[40] W. Dilthey, *Liebigs Ann. Chem.*, **344**, 300 (1905).

[41] N. V. Sidgwick, "The Chemical Elements and Their Compounds", Oxford University Press, London, 1950, p. 408.

[42] L. J. Bellamy, G. S. Spicer and J. D. H. Strickland, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 4653; E. L. Muetterties and C. M. Wright, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5132 (1964); **87**, 21 (1965).; A. T. Balaban, A. Arsene, I. Bally, A. Barabas, M. Paraschiv and E. Romaş, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3917.

Table 1

Spiranic 3-hydroxy-2-propen-1-one *o*-phenylene and *o*-vinylene borates

Compound				M. p. °C	Formula	Anal. { Calc. Found			
	R′	R″	R‴			C	H	B	N
VII *a*	Me	Me	H	109	$C_{11}H_{11}BO_4$	60.60 60.92	5.08 5.60	—	—
b	Me	H	Me	194[a]	$C_{11}H_{11}BO_4$	60.60 60.26	5.08 5.42	4.96 4.95	—
c	Me	Me	Me	133	$C_{12}H_{13}BO_4$	62.11 62.53	5.64 6.08	4.66 3.35	—
d	Me	H	Ph	188[b]	$C_{16}H_{13}BO_4$	68.61 68.23	4.67 4.43	3.86 3.60	—
e	Me	H	An[c]	170	$C_{17}H_{15}BO_5$	65.84 65.20	4.87 5.05	3.48 4.85	—
f	Ph	H	Ph	229	$C_{21}H_{15}BO_4$	73.71 73.92	4.42 4.87	3.16 2.83	—
g	Ph	H	An	211	$C_{22}H_{17}BO_5$	71.00 71.11	4.61 5.09	—	—
h	An	H	An	244	$C_{23}H_{19}BO_6$	68.68 68.46	4.76 5.16	2.69 2.80	 —
XII *a*	Me	H	Me	191	$C_{11}H_{10}BNO_6$	50.23 49.83	3.83 4.41	4.11 4.22	5.33 5.65
b	Me	H	Ph	196	$C_{16}H_{13}BNO_6$	59.11 58.64	3.72 4.23	3.33 3.06	4.31 4.16
c	Ph	H	Ph	296	$C_{21}H_{14}BNO_6$	65.14 65.23	3.64 3.86	2.86 2.98	3.62 3.83
XIII *a*	Me	H	Me	151	$C_{19}H_{17}BO_4$	71.30 71.18	5.35 5.62	—	—
b	Ph	H	Ph	189	$C_{29}H_{21}BO_4$	78.39 78.07	4.76 5.01	2.44 2.72	—

a) Lit.[24] m.p. 192°; b) Lit.[24] m.p. 218°; c) An denotes *p*-anisyl; the m.p. 153° given[4] for this compound is incorrect.

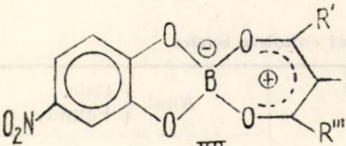
dioxaborole (XIV),[2] 2-*n*-butoxy-5-nitro-1,3,2-benzodioxaborole (XV) or 2-*n*-butoxy-4,5-diphenyl-1,3,2-dioxaborole (XVI)[2] respectively and 1,3-diketones or -ketoaldehydes. These dioxaboroles were prepared from 1,2-enediols and tri-*n*-butyl borate by fractionation *in vacuo*; the forerun consists in *n*-butanol, and is followed by the dioxaborole XIV or XV when starting from catechol or 4-nitrocatechol.[43]

When starting from benzoin which contains a very small amount of enediol,[44] an excess of butyl borate was necessary and the residue in the distillation flask was employed; it contains XVI which was not

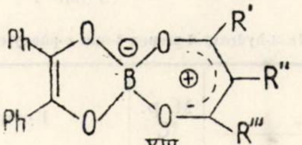
---

[43] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.*, **76**, 313 (1964).

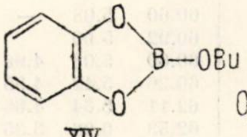
[44] C. A. Buehler, *Chem. Rev.*, **64**, 7 (1964).



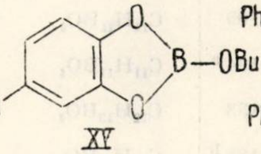
XII



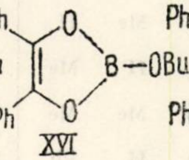
XIII



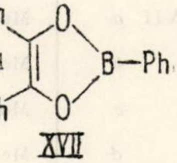
XIV



XV



XVI



XVII

isolated pure because like XVII [45–47] it oxidizes rapidly to benzil in the air.

XIV → VII ; XV → XII ; XVI → XIII

All spiroborates from table 1 are crystalline compounds. They precipitate on mixing dry benzene solutions of the two components (in some cases petroleum ether must be added) and may be recrystallized from benzene or benzene—petroleum ether. Compound VII*a* is hygroscopic, and compounds XIII are oxidized on exposure to air but the other compounds are quite stable.

ULTRAVIOLET ABSORPTION SPECTRA

The UV spectra of tropophenylene spiroborates [2] showed that the two chromophores from IId do not influence each other and present separate absorptions : the catechol moiety presents two bands at ca. 220 mμ and at 273—288 mμ, while the tropolone moiety absorbs at 240, 310 and 370 mμ.

As shown in table 2, the band at 273—288 mμ presented by compounds VII coincides in position and intensity with that of II and is therefore due to the catechol moiety (bands at 220—240 mμ are obscured by the solvent). The dioxapentadienic moiety XVIII of compounds VII presents two bands : an intense band at 310—370 mμ and a weak band ($\varepsilon \sim 100$) at ca. 380—450 mμ, both of which are influenced by the substituents R′, R″ and R‴.

---

[45] R. L. Letsinger and S. B. Hamilton, *J. Org. Chem.*, **25**, 592 (1960).

[46] G. Smolinsky, *J. Org. Chem.*, **26**, 4915 (1961).

[47] K. A. Jensen and T. Pedersen, *Acta Chem. Scand.*, **15**, 1780 (1961).

Table 2

Ultraviolet absorption spectra of spiroborates in methylene dichloride[a]

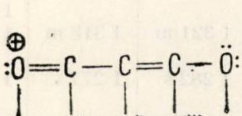
Compound				Colour	Absorption maxima[b]					
No.	R′	R″	R‴							
VII *a*	Me	Me	H	pink			277	283	309	383 sh
VII *b*	Me	H	Me	pale yellow			287			375 sh
							4.13			2.18
VII *c*	Me	Me	Me	yellow			283		309	381 sh
							3.81		3.97	2.00
VII *d*	Me	H	Ph	orange[c]			274		334	435 sh
							3.83		4.28	2.10
VII *e*	Me	H	An	orange			280	350 sh	364	
							3.90		4.63	
VII *f*	Ph	H	Ph	orange red[d]			288		368	418
							4.11		4.62	2.20
VII *g*	Ph	H	An	orange	258	276	308	380 sh	402	
					3.87	3.92	3.92	4.53	4.65	
VII *h*	An	H	An	orange	254	281	325	391 sh	414	
					3.86	3.74	3.94	4.40	4.62	
XII *a*	Me	H	Me	pale yellow	244		291		346	
					4.08		4.33		3.92	
XII *b*	Me	H	Ph	yellow	246	269 sh	333		348 sh	
					3.98	3.82	4.48		4.30	
XII *c*	Ph	H	Ph	yellow	244	273	369		385 sh	
					4.11	3.93	4.70		4.63	
XIII *a*	Me	H	Me	orange			256		291 sh	
							4.31		4.17	
XIII *b*	Ph	H	Ph	brown			262		363	
							4.26		4.40	

[a] Abbreviations ; Ph denotes phenyl, Me methyl, An anisyl, sh shoulder.

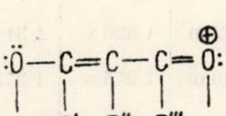
[b] The upper row indicates the wavelength in mμ and the lower row indicates lg ε.

[c] In cyclohexane, maxima at 250, 256, 261, 285 and 324 mμ.

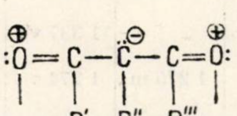
[d] In cyclohexane, maxima at 238.6, 243.5, 249.1, 255.0, 260.9, 277.0, 282.9 and 364 mμ.



XVIII a



XVIII b



XVIII c

By solving the secular equation of this system with five atoms and six π-electrons (all β being taken equal, $\alpha_C = \alpha$, $\alpha_O = \alpha + 2\beta$), a transition energy of 1.41 β is found for the longest-wavelength band ; electron-attracting substituents R′ and R‴, and electron-repelling substituents R″ are calculated to have bathochromic effects on this band. This theoretical predication is verified by the bathochromic effect of R″ = Me(VII *a*, *c*) relatively to R″ = H (VII*b*). The bathochromic effect of replacing a phenyl by a *p*-anisyl group is evidenced by comparing

VII *d* and *e*, VII *f*, *g* and *h*. It is notable that all *p*-anisyl-substituted compounds VII *e*, *g* and *h* do not evidence a low intensity long-wavelength band. A locally-excited transition involving the anisyl chromophore is probably responsible for the shoulder at 350 – 390 mμ in these three compounds.

The close similarity between the spectra of compounds VII*b*, XII*a* and XIII*a* (all derived from acetylacetone, and presenting a strong band at 287 – 291 mμ), VII*d* and XII*b* (from benzoylacetone, with a band at 333 – 334 mμ), VII*f*, XII*c* and XIII*b* (from dibenzoylmethane, with a band at 363 – 369 mμ) is also explained on the basis of the chromophore independency: the common bands are due to the common chromophoric system XVIII. Compounds XII and XIII do not present a weak long-wavelength band (which may not be observable, being submerged).

Ta

Major infrared absorption bands in the

VII *a*	VII *b*	VII *c*	VII *d*	VII *e*	VII *f*	VII *g*	VII *h*	XII *c*
1 625 s	1 608 m	1 610 m	1 608 m	1 608 m	1 600 m	1 612 m	1 610 m	1 602 m
	1 575 vs	1 590 vs	1 574 s	1 570 vs		1 594 m		
	1560 s		1 560 vs	1 550 s	1 555 vs	1 560 vs	1 558 s	1 553 vs
			1 520 w	1 516 s				1 541 s
1 520 vs	1 520 w	1 520 vs				1 521 s	1 508 vs	
1 495 vs	1 489 vs	1 492 vs	1 495 vs	1 490 vs	1 489 vs	1 495 vs	1 488 vs	1 490 vs
1 475 s			1 460 w			1 458 m		
1 450 m	1 440 m	1 430 m	1 440 m	1 445 w	1 440 m	1 435 m	1 445 m	1 442 m
1 415 m				1 430 m			1 424 m	
1 398 m	1 390 m	1 390 m		1 392 w		1 390 m	1 389 m	
					1 380 w			1 380 w
1 365 s	1 361 vs	1 370 s	1 372 s	1 370 m	1 367 s	1 375 s	1 369 s	1 367 s
	1 345 m	1 350 s		1 358 s				
								1 338 s
1 315 m		1 337 vs	1 312 m	1 320 s	1 311 m	1 321 m	1 318 m	1 310 m
1 295 s								
1 277 s	1 275 m	1 274 s	1 280 m	1 275 s	1 275 w	1 282 s	1 277 s	1 275 vs
1 268 s								
1 243 vs	1 241 vs	1 242 vs	1 245 vs	1 245 vs	1 243 vs	1 250 vs	1 246 vs	1 244 s
	1 222 s	1 210 vs	1 221 m	1 220 m	1 221 m	1 233 w	1 228 w	
1 195 s			1 199 m	1 194 s	1 192 w		1 210 w	1 190 w
1 175 m		1 178 m			1 170 m	1 183 s	1 179 vs	
1 153 w	1 160 m	1 155 m	1 150 m	1 150 m	1 150 w	1 160 w		1 165 w
			1 120 vs	1 130 s			1 130 s	1 110 vs
1 106 m	1 105 s	1 100 s	1 100 s	1 100 s	1 110 vs	1 109 vs	1 101 vs	1 095 vs
1 096 vs	1 085 vs	1 080 vs	1 072 vs	1 080 vs	1 063 vs	1 063 vs	1 058 vs	1 055 vs
1 067 vs				1 065 s		1 038 m		
1 032 m	1 020 s	1 030 m	1 010 m	1 020 m	1 005 m	1 015 w	1 026 s	1 000 m
						1 009 w	1 010 w	
973 m	975 s	973 m	979 s	975 s	974 m	975 m	963 m	975 w
957 s	960 m	950 s	960 w	950 m	955 m	959 m	950 m	955 s

a Values in cm^{-1}.

b Possible trace of benzil produced by oxidation.

INFRARED ABSORPTION SPECTRA

The infrared spectra of all starting materials (dioxaboroles and 1,3-diketones) as well as of all products have been recorded.

Table 3 presents positions and intensities of main bands in the range 950—1650 cm^{-1}, and assignments of several common bands in this range. By chelatization to spiroborates the strong broad band around 1600 cm^{-1} disappears. The skeletal phenyl vibrations of the *o*-phenylene group appear at 1605 ± 5 cm^{-1} (VII, XII and XIII) and at 1492 ± 3 cm^{-1} (VII and XII) or 1503 cm^{-1} (XIII). Characteristic bands for the substitution pattern are present : 851 cm^{-1} (*p*-substitution) for anisyl (VII *e*, *g*, *h*), strong out-of-plane γ CH deformation and

ble 3

range 950—1650 cm^{-1} (KBr pellets)[a]

XIII *a*	XIII *c*	XIV	XV	II[2]	Be(acac)$_2$	Assignment
1 640 m	1 635 m					ν C = C enediol
1 600 m	1 605 m	1 627 w	1 602 s	1 600		A_1 or B_1 ν C−C arom.
1 570 vs	1 570 vs				1 571	ν C = C
		1 555 s	1 553 vs		1 530	ν C=C
			1 541 vs			asym. N−O stretch
1 503 m	1 503 m	1 512 vs	1 515 m			A_1 ν C=C arom.
		1 470 vs	1 490 vs	1 495		ν C=C arom.
1 450 m[b]	1 450 m[b]		1 442 m	1 460	1 455	B_1 ν C=C, asym. CH_3
1 430 m						
1 382 m		1 388 s	1 367 s		1 387	sym. CH_3 deform.
	1 382 w					asym. $^{10}B-O$ stretch
1 370 s	1 372 m	1 354 vs		1 358		asym. $^{11}B-O$ stretch
1 350 m	1 349 m	1 342 s				
			1 338 vs			sym. N−O stretch
1 320 m	1 320 m		1 310 m	1 320		
1 300 s	1 303 m	1 295 w			1 298	
1 280 s	1 280 s	1 285 w	1 275 vs	1 285		
		1 260 s				
		1 240 vs	1 244 s	1 240		} asym. C−O stretch
1 218 m[b]	1 218 m[b]			1 218		
			1 190 m		1 185	
	1 160 m					
1 150 s	1 150 m	1 139 m	1 165 m	1157		β CH
1 120 vs	1 120 s					} sym. B−O stretch
			1 110 vs			
1 080 m	1 080 m	1 077 m	1 095 vs	1 080		sym. C−O stretch
	1 070 m		1 055 vs			
1 030 m	1 030 m	1 035 w	1 000 m	1 011		β CH
1 012 m	1 012 m	1 010 m			1015	
975 w	976 m	975 w	975 m	985		β CH
955 m	951 m		955 s	949		β CH

φ CC vibrations at ca. 695 and 760 cm^{-1} for monosubstituted phenyl in VII*d*, VII*f*, XII*c* and XIII*a—c*, weak-in-plane β CH deformation vibrations for the *o*-phenylene group in VII at 1155 ± 5, 1105 ± 5, 1020 ± ± 10, 975 ± 3, 955 ± 5 cm^{-1} (some of these vibrations are also present in XII and XIII).

Although in such large molecules, group frequencies, especially in the central part of the molecule, are only approximations, the vibrations of the $B(OC)_4$ framework can be grouped into B—O and C—O vibrations. The first studies[48] of the B—O stretching mode gave the range 1340 ± 10 cm^{-1}. Further studies by Bellamy, Gerrard, Lappert and others[49] confirmed this assignment and evidenced that dioxaboroles also present two characteristic bands at ca. 1445 and 1245 cm^{-1} ; the latter band is undoubtedly the asym. C—O stretching mode[50-56]; the former band had been first assigned to a ring B—O stretching vibration[50-53]; more recently it was reassigned to a B_1 ν C—C vibration[54, 55] (notations after ref.[57]). In these later papers,[54, 55] Gerrard and co-workers obtained evidence for isotopic splitting of the B—O asym. (1330 cm^{-1}) and sym. (1065 cm^{-1}) stretching vibrations, and assigned the asym. and sym. CO stretching vibrations to bands at ca. 1240 and 1070 cm^{-1}.

All compounds from table 3 present strong or very strong bands at 1440 ± 10 (B_1 ν C—C), 1367 ± 4 (asym. ^{11}B—O stretch), 1243 ± 2 (asym. C—O stretch) and 1080 ± 15 cm^{-1} (sym. C—O stretch). The last band may be distinguished from the surrounding β CH bands by its much higher intensity. In fact, the five strongest bands in the spectra are at 1570, 1490, 1370, 1240 (in VII) or 1275 (in XII and XIII) and 1080 cm^{-1}. The band at 1240 cm^{-1} is absent in XIII, but all compounds have a band at 1277 ± cm^{-1}, which is very intense only in XII and XIII.

The asymmetrical B—O stretching vibration presents evidence of isotopic splitting : in all compounds investigated, the band at 1370 cm^{-1} is accompanied by a weaker band at a slightly (10—20 cm^{-1}) higher frequency ; however, in compounds possessing a methyl group, this second band overlaps with the symmetrical methyl deformation vibration; compounds VII*f*, XII*c* and XIII*c*, however, devoid of methyl groups, all present a shoulder at 10—13 cm^{-1} higher frequencies; the intensity and frequency ratio make it probable that this shoulder is the $^{10}B-O$ asym. stretching.

---

[48] R. L. WERNER and K. G. O'BRIEN, *Austral J. Chem.*, **8**, 355 (1955) ; **9**, 137 (1956).

[49] L. J. BELLAMY, W. GERRARD, M. F. LAPPERT and R. L. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2412.

[50] D. W. AUBREY, M. F. LAPPERT and H. PYSZORA, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 5239.

[51] D. W. AUBREY, M. F. LAPPERT and H. PYSZORA, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1931.

[52] F. JOY and M. F. LAPPERT, *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 353.

[53] J. A. BLAU, W. GERRARD, M. F. LAPPERT, B. A. MOUNTFIELD and H. PYSZORA, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 380.

[54] J. E. BURCH, W. GERRARD, M. GOLDSTEIN, E. F. MOONEY and H. A. WILLIS, *Spectrochim. Acta*, **18**, 1403 (1962).

[55] F. K. BUTCHER, W. GERRARD, M. HOWARTH, E. F. MOONEY and H. A. WILLIS, *Spectrochim. Acta*, **20**, 709 (1964).

[56] R. HEMMING and D. G. JOHNSTON, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 466.

[57] D. H. WHIFFEN, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1350.

Table 3 also includes for comparison the infrared spectra of the benzodioxaboroles XIV and XV, of 7-methyl-tropophenylene spiroborate II[2] and of beryllium acetylacetonate [58] (beryllium was selected because, like boron, it is a light element, has no *d*-electrons, and the configuration of the molecules is spiranic-tetrahedral). As shown by Nakamoto [58], the frequencies of $C=O$ and $C=C$ stretching vibrations around 1550 cm^{-1} in acetylacetonates are reversed from the usual order.

Bands due to substituents are manifest in nitro compounds XII and XV (the nitro group gives rise to strong bands at 1541—1553 and 1338 cm^{-1}) and in *p*-anisyl substituted derivatives VII *e*, *g* and *h* (ν CH at 2830 cm^{-1}, $\nu C-O$ at 1275 — 1285 cm^{-1}); the latter band is superposed on a weak band common to all compounds VII. Its intensity is enhanced only in the anisyl-substituted compounds VII *e*, *g*, *h* and in the compounds VII *a* and *c* which have a substituent at the central carbon atom between the carbonyl groups and comply with Dryden's rule. [59]

A tentative assignment of bands at ca. 755 and 743 cm^{-1} (in VII *a*—*c*) to $^{10}B-O$ and $^{11}B-O$ ring deformation modes [51, 55] can be proposed.

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTRA

In order to study the equivalence of the oxygen atoms in the diketone moiety XVIII of spiroborates VII, the NMR spectrum of compound VII *b* ($R' = R''' = CH_3$, $R''=H$) was recorded in deuterochloroform with tetramethylsilane as internal standard at room temperature after bubbling with nitrogen (fig. 1). The spectrum is easily interpreted: the peak at τ 3.26 (4 protons) is due to the *o*-phenylene group, since catechol gives a similar peak at τ 3.18, [60] and at higher resolution it appears as a non-resolved triplet. The peak at τ 4.12 (1 proton) is due to the $R'' = H$ group. The corresponding peak of *enol*-acetylacetone is at ca. τ 4.1 ($\delta = -3.6$ ppm relatively to the remotest methyl peak [61]; the other methyl has $\tau = -0.2$, therefore the average separation between this $-CH=$ proton and the methyl groups is 3.5 ppm).

---

[58] K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley, New York, 1963, p. 216; K. Nakamoto, P. J. Mc Carthy, A. Ruby and A. E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1066, 1272 (1961).

[59] R. P. Dryden and A. Winston, *J. Phys. Chem.*, **62**, 635 (1958).

[60] Varian Associates Nuclear Magnetic Resonance Spectra Catalog, 1962, Spectrum No. 124.

[61] L. W. Reeves, *Canad. J. Chem.*, **35**, 1351 (1957).

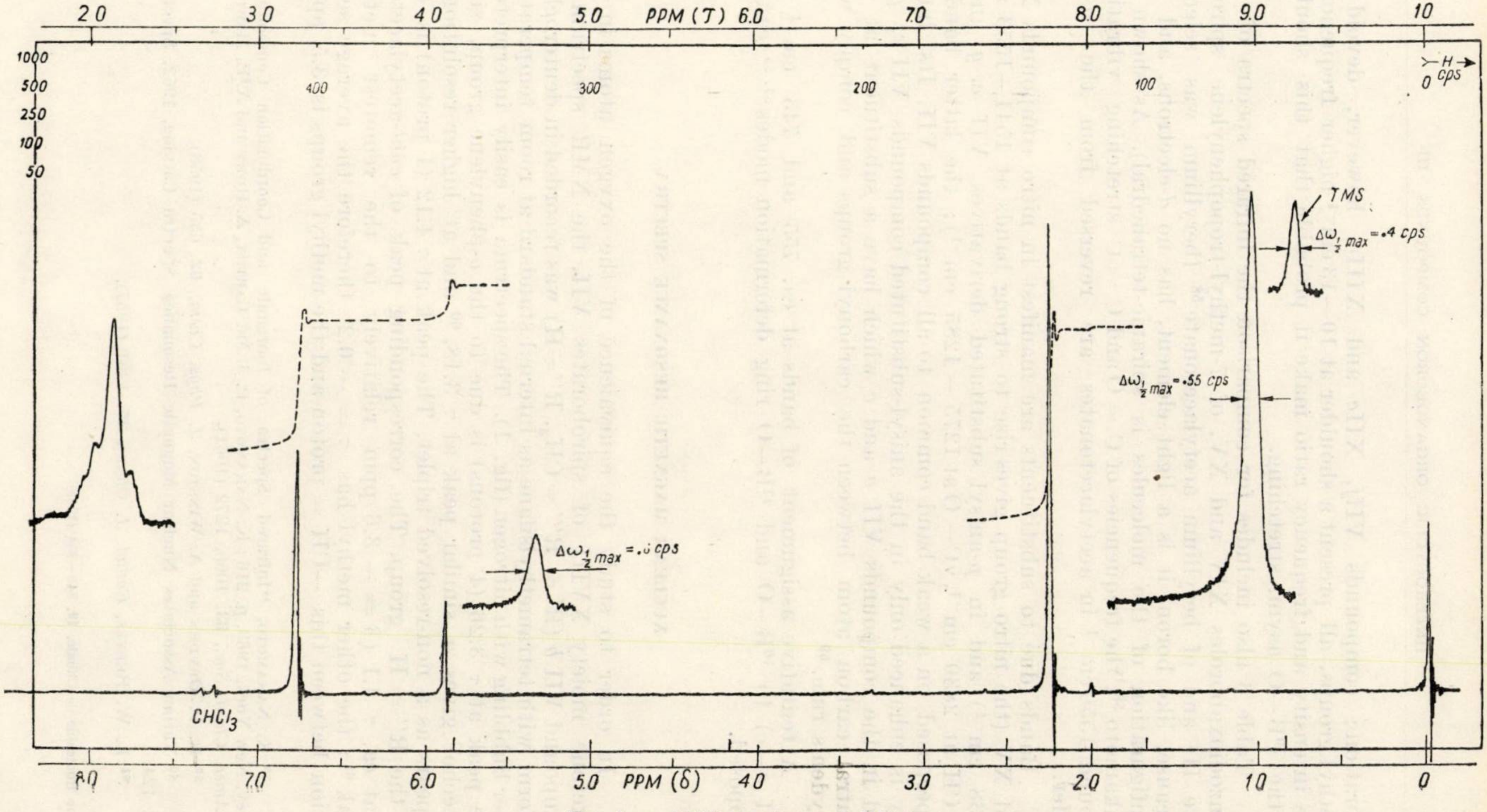


Fig. 1. — NMR spectrum of VII *b*.

The third peak in the spectrum of VII*a* is at τ 7.78 and corresponds to six protons. The separation between the last two peaks is thus 3.56 ppm in close agreement with the above value for *enol*-acetylacetone.

Both peaks at 4.12 and 7.78 τ do not evidence hyperfine splitting (maximum resolution attainable 0.30 cps). The slight broadening $\Delta\omega_{1/2\ max} = 0.55$ cps over the line width at half maximum of the internal standard line ($\Delta\omega_{1/2\ max}$ for tetramethylsilane is 0.4 cps) may be due to traces of oxygen. Should the olefinic resonance be a septet, the additional line width over that of the TMS being due to spin-spin couplings, the magnitude of the coupling would be less than 0.03 cps. Low-temperature spectra could not be performed owing to the insolubility of the product.

The fact that two methyl groups absorb at precisely the same frequency and the absence of spin-spin coupling between the olefinic and methyl protons show that, at least at room temperature, the structure is VII and not VIII : only the former structure would have identical oxygens and methyl groups.

Acknowledgements. We thank Dr. Friedrich Bär from Marburg University and Dr. E. A. Pier from Varian Associates, Palo Alto, California, for their kindness in recording and interpreting the NMR spectra.

EXPERIMENTAL PART

Melting points are uncorrected. Infrared spectra were recorded with a double-beam Jena UR–10 spectrometer, ultraviolet spectra with an Optica-Milano CF 4 spectrophotometer, and nuclear magnetic resonance spectra with a Varian A–60 apparatus.

Pyrylophenylene spiroborate V or VI. 3-Hydroxy-2-pyrone[21, 22] in dry benzene, treated with an excess of 2-*n*-butoxy-1,3,2-benzodioxaborole (XIV)[2] afforded on dilution with dry petroleum ether, a white solid which was filtered off and washed with petroleum ether. Colourless hygroscopic crystals m.p. 72° (from benzene-petroleum ether). (Found : C, 56.90 ; H, 3.17. $C_{11}H_7BO_5$ requires : C, 57.44 ; H, 3.07 % ; constantly low figures for boron were obtained).

Compounds VII were prepared from the appropriate 1,3-diketone in dry benzene with a small excess of 2-*n*-butoxy-1,3,2-benzodioxaborole (XIV). The exothermal reaction is instantaneous and affords coloured crystalline precipitates (in some cases dry petroleum ether must be added). These are filtered off, washed with a small amount of dry benzene or with petroleum ether, and recrystallized from benzene or benzene–petroleum ether. Compound VII*b* is obtained thus with m. p. 192°, which is raised to 194° by sublimation at 0.01 mm at temperatures slightly below the melting point (above the melting point, this compound distils rapidly without decomposition at 0.01 mm, but is decomposed by heating in the atmosphere).

A blue warm benzenic solution of copper (II) acetylacetonate in benzene is discoloured by 2-*n*-butoxy-1,3,2-benzodioxaborole (XIV) and on cooling deposits a brownish precipitate from which VII*b* was obtained by purification.

Compound VII*a* was prepared from α-acetopropionaldehyde[62] and XIV in anhydrous benzene. The solution becomes hot and deep red and deposits on addition of petroleum ether reddish crystals which can be purified from benzene—petroleum ether, m.p. dec. 109°. The compound is sensitive, becoming red in the air, and giving red solutions in benzene.

---

[62] O. Diels and K. Ilberg, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **49**, 158 (1916) ; A. H. Tracy and R. C. Elderfield, *J. Org. Chem.*, **6**, 63 (1941).

2-n-Butoxy-4′-nitro-1,3,2-benzodioxaborole (XV). 4-Nitrocatechol[43] (4 g) was fractionated in vacuum with 9 g tri-*n*-butyl borate. After *n*-butanol and excess butyl borate, 2-*n*-butoxy-4′-nitro-1,3,2-benzodioxaborole XV distilled at 140°/3 mm as a yellow, very hygroscopic liquid.

Compounds XII were obtained from the appropriate 1,3-diketones and XV in benzene. The crystals were filtered off and recrystallized from benzene ; for XII *a*, petroleum ether was added.

Compounds XIII. The residue of the distillation in dry nitrogen atmosphere under reduced pressure of 11 g benzoin with 50 g 2-*n*-butoxy-1,3,2-benzodioxaborole consists in XVI, which is very sensitive towards moisture and oxygen (which convert it into benzil), and can therefore be handled conveniently only in benzene solution. This solution affords compounds XIII on treatment with 1,3-diketones and dilution with petroleum ether. The resulting compounds XIII are sensitive to the atmosphere which decomposes them to diketone, benzil and boric acid.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 865–877 (1965)

HETEROCYCLIC ORGANOBORON COMPOUNDS. IV[1, 2]

UNICHELATED SPIROBORATES PREPARED FROM 2-*n*-BUTOXY-1,3,2-BENZODIOXABOROLE AND BIDENTATE LIGANDS

A. T. BALABAN, C N. RENŢEA and MARIA BĂCESCU-ROMAN

Institute of Atomic Physics, P.O. Box 35, Bucharest

Received February 3, 1965

Possible new uni- and bi-chelated symmetrical spiroborates are reviewed. New spiroborates have been prepared from 2-*n*-butoxy-1,3,2-benzodioxaborole and etyhl β-aminocrotonate, phenols bearing an *ortho*-carbonyl or carboxyl group (salicylaldehyde, *o*-hydroxyaceto- and -benzo-phenone, salicylic acid), pyrylium pseudobases (vinylogues of β-diketones), and various other bidentate ligands (anthranilic acid, salicylaldoxime, *o*-amino-benzaldehyde, α-aminopyridine, 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline and *o*-phenanthroline). The infrared spectra of the complexes and their structure are discussed.

The formation of stable spiroborates from 2-alkoxy-1,3,2-benzodioxaboroles and tropolones or β-diketones raises the problem whether further similar stable spiroborates can be prepared from other bidentate ligands and 2-alkoxy-1,3,2-benzodioxaboroles. As shown in the preceding paper and in the literature cited therein, spiroborates obtained from 3-hydroxy-2- or -4-pyrones are unstable because of the non-equivalence of the oxygen atoms and consequently of the more restricted conjugation.

Consideration of the possible totally symmetrical structures (with equivalent oxygens) leads to the theoretical possibilities of spiroborates shown in table 1 as the simplest ones. Inspection of the first-row formulae reveals that only structures I—III are known. Infrared spectroscopic evidence [3] shows that acyloxyderivatives of boron have four-membered

---

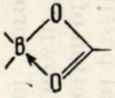
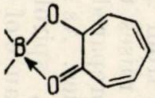
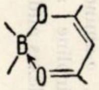
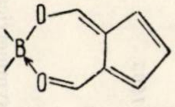
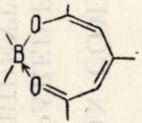
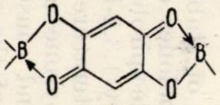
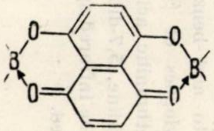
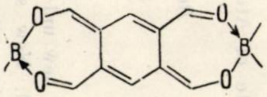
[1] Part III, preceding paper.

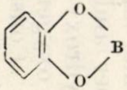
[2] Preliminary communication, A. T. Balaban, C. N. Renţea and M. Mocanu, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 2049.

[3] L. A. Duncanson, W. Gerrard, M. F. Lappert, H. Pyszora and R. Shafferman, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3652.

Table 1

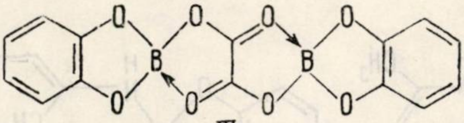
Theoretical possibilites of symmetrical spiroborates [a)]

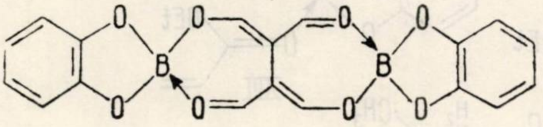
Number of chelate bonds	Number of atoms in the ring containing the boron atom				
	4	5	6	7	8
Unichelated	 I	 II	 III	 IV	 V
Bichelated		 VI	 VII	 VIII	

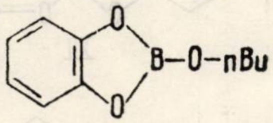
a) The benzodioxaborole unit  B from XI is shown as >B for simplicity. A forthcoming paper will describe crystalline compounds of the same type prepared from the aminoethyl ester of diphenyl-borinic acid, where >B stands for Ph_2B.

chelated rings I.[4, 5] Tropophenylene spiroborates (II)[6, 7] and spiroborates III[1, 8–10] have been reported previously. Between systems II and IV there is a certain relationship in that they both are formally derived from azulene.

Bichelated structures IX and X, corresponding to VI and VIII, respectively, which would be formed from 2-*n*-butoxy-1,3,2-benzodioxaborole (XI) and anhydrous oxalic acid or 1,1,2,2-ethane-tetracarbonylic derivatives respectively, by elimination of *n*-butanol, are not expected to be formed as readily as VI and VIII because structures corresponding to types I and III can also be formed from these reagents.


IX


X



XI

The delocalization in these 1,ω-oxa-oxaniapolyenes $-\overset{\oplus}{O}{=}C-(C{=}C)_n-O-$ gives rise to cyclic systems with non-cyclic conjugation, analogous to the heptamethylbenzenonium cation,[11] or to cyanines.

In the present paper the following pathways for preparing new unichelated spiroborates by reaction with XI are explored:

(i) replacement of oxygen atoms in III by NR (or S) groups;
(ii) replacement of a $-CR=$ group in III by a nitrogen atom;
(iii) replacement of 1,3-diketones by their benzoderivatives, *i.e.* *o*-acylphenols like salicylaldehyde, *o*-hydroxyacetophenone or *o*-hydroxybenzophenone;
(iv) replacement of 1,3-diketones by their vinylogues (1,5-enediones, or pseudobases of pyrylium salts) for the preparation of V;

---

[4] J. A. Blau, W. Gerrard, M. F. Lappert, B. A. Mountfield and H. Pyszora, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 380.

[5] J. A. Blau, W. Gerrard and M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 667.

[6] A. T. Balaban, G. Mihai, R. Antonescu and P. T. Frangopol, *Tetrahedron*, **16**, 68 (1961)(Part I).

[7] A. T. Balaban, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 877 (1965) (Part V).

[8] A. T. Balaban, I. Bally, R. J. Bishop, C. N. Rențea and L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2382 (Part II).

[9] H. Schäfer and O. Braun, *Naturwiss.*, **39**, 280 (1952).

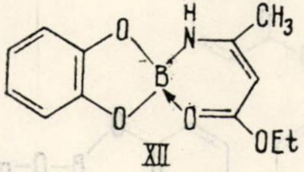
[10] H. Funk and H. J. Koch, *Wiss. Z. Univ. Halle*, **8**, 1025 (1959).

[11] W. von E. Doering, M. Saunders, H. G. Boyton, H. W. Earhart, E. F. Wadley, W. R. Edwards and G. Laber, *Tetrahedron*, **4**, 178 (1958).

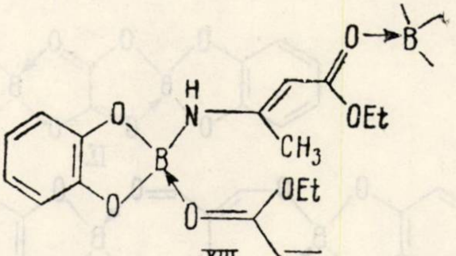
(v) replacement of 1,3-diketones by other bidentate ligands for preparing non-symmetrical unichelated spiroborates.

Forthcoming papers * will describe spiroborates obtained on replacing 2-*n*-butoxy-1,3,2-benzodioxaborole (XI) by the ester of diphenylborinic acid with aminoethanol; the synthesis of systems IV, VI and VII will also be reported separately.

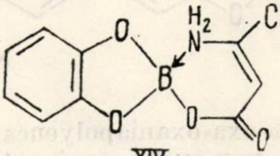
Pathway (*i*). The reaction of XI with ethyl β-aminocrotonate yields a white complex which on heating or on recrystallization is converted into a yellow product with a much higher melting point. The analysis of the colourless product agrees with formula XII. The yellow product could be a polymer XIII of XII, by intermolecular coordination rather than intramolecular as supposed in formula XII or could have lost ethylene yielding XIV. The infrared spectrum of the yellow product shows slight absorption between 1610–1700 (ethyl β-aminocrotonate has two very strong bands at 1630 and 1680 cm^{-1} which are due to the hydrogen-bonded carbonyl stretching and the C=C stretching vibrations, respectively), but has two medium-intensity bands at 1725 and 1750 cm^{-1} which could be accomodated with structure XIV rather than with structures XII or XIII.



XII



XIII



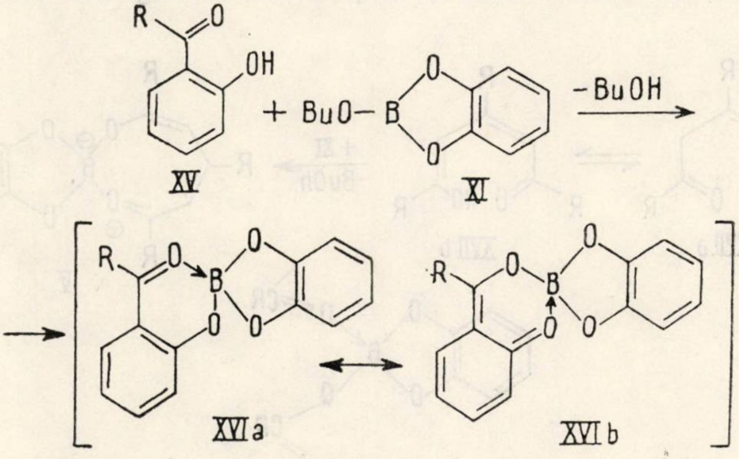
XIV

Pathway (*ii*). The attempt to prepare a spiroborate from XI and dibenzamide (i.e. a molecule derived from dibenzoylmethane through replacement of the –CH= group by –N=) did not yield a crystalline complex.

Pathway (*iii*). The reaction of salicylaldehyde (XV, R = H), *o*-hydroxyacetophenone (XV, R=CH_3) and *o*-hydroxybenzophenone (XV, R=Ph) afforded yellow crystalline spiroborates XVI. As seen in the formulae, the oxygen atoms are not equivalent: the *o*-quinonic limiting structure XVI b is less favoured than XVI a. This explains why, unlike the symmetrical spiroborates III, compounds XVI are markedly hygroscopic and less stable.

---

* I. Bally, A. Arsene, M. Băcescu-Roman and A. T. Balaban, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3929.



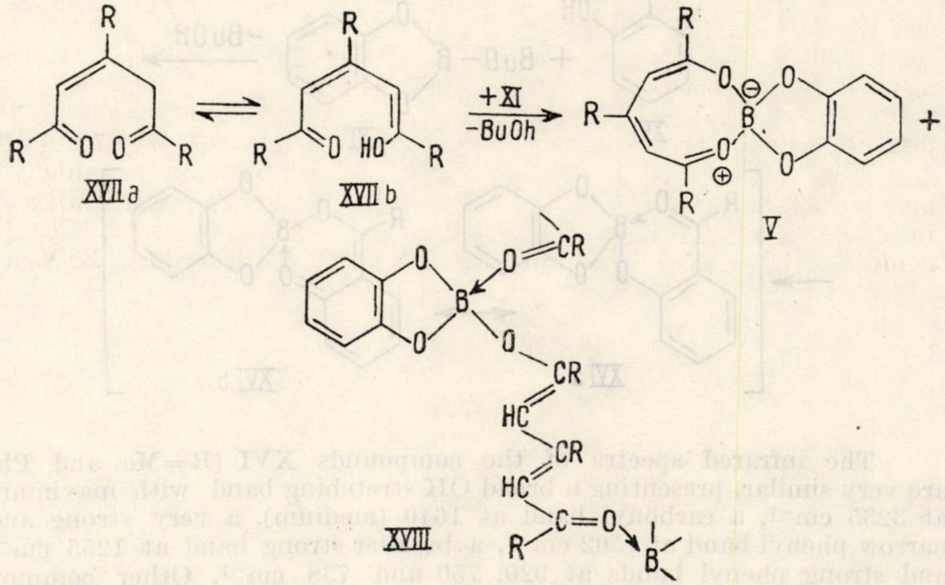
The infrared spectra of the compounds XVI (R=Me and Ph) are very similar, presenting a broad OH stretching band with maximum at 3235 cm^{-1}, a carbonyl band at 1640 (medium), a very strong and narrow phenyl band at 1502 cm^{-1}, a broader strong band at 1255 cm^{-1} and strong phenyl bands at 920, 750 and 738 cm^{-1}. Other common weak bands are at 1610 and 702 (stronger in XVI, R=Ph), 1458, 1394, 1378, 1310, 1215, 1155, 1140, 1128, 1108, 1040, 948 and 800 cm^{-1}.

Salicylic acid dissolves in excess of XI at slightly elevated temperature, then the mixture crystallizes. The slightly soluble colourless product m.p. dec. 258° (from nitromethane) has in potassium bromide pellet no carbonyl band at 1670 cm^{-1} like salicylic acid; it has a phenyl band at 1620 cm^{-1}; the strongly chelated narrow band at 3240 cm^{-1} and the broad carboxyl absorption at 2500–3000 cm^{-1} in salicylic acid are replaced by a broad strong OH stretching band at 3230 cm^{-1} (half width 400 cm^{-1}); very strong bands at 1480, 1378, 1280, 1260, 1120 and 765 cm^{-1} are also present.

This product affords on sublimation at 10 Torr and 200° a boron-free colourless product m.p. 100° (from benzene-petroleum ether) which proved to be catechol by mixed m.p. and infrared spectrum.

The structure of the first product is uncertain. Since benzoic acid does not yield a crystalline product, complexes of type I are excluded.

Pathway (*iv*). Saturated 1,5-diketones do not afford crystalline spiroborates, but unsaturated 1,5-diketones XVII (pseudobases of pyrylium salts) do. This evidences the importance of delocalization in the 1,7-dioxaheptatriene group. The reaction with the trimethylpyrylium pseudobase (XVII, R=Me) proceeds at room temperature, but with the more stable triphenylpyrylium pseudobase heat must be applied, to effect the conversion XVII a → XVII b. An intramolecular or intermolecular coordination may take place, yielding V and XVIII, respectively. In an intramolecularly-coordinated product (V) the oxygen atoms are equivalent, but some strain must be present in the eight-membered ring,



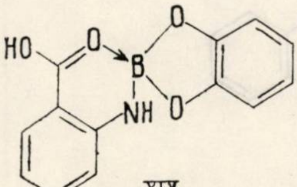
which however does not have to be planar, but is probably folded along a line passing through its two oxygen atoms. Interestingly, the reaction of the triphenylpyrylium pseudobase (XVII, R = Ph) with the dioxaborole XI in benzene at 50—60° gives two different products ; dark green-brown glistening leaflets m.p. 215°, which on standing in the mother solution for 2—3 days are converted into red prisms m.p. 135°. The green-brown compound is stable and may be purified, but attempts to purify the red compound always convert it into the green-brown product. The infrared spectra of these two products (in potassium bromide pellet) are similar, but they indicate that they are not identical ; however, the two compounds give identical ultraviolet and visible absorption spectra, evidencing that in solution the red compound is not stable. These facts seem to indicate that the red compound is V (R=Ph) and that the green-brown compound has probably intermolecular coordination (XVIII). The trimethylpyrylium pseudobase (XVII, R=Me) affords only one product, light green-brown, which cannot be sublimed at 10^{-2} mm and has probably intermolecular coordination (XVIII).

The infrared spectra of the three products (V, R = Ph ; XVIII, R=Me and Ph) have in common a broad medium-intensity band at 3260 (R=Me) and 3200 cm^{-1}(R=Ph), a very strong carbonyl band at 1650 (R=Me) and 1630 cm^{-1}(R=Ph), skeletal phenyl bands at

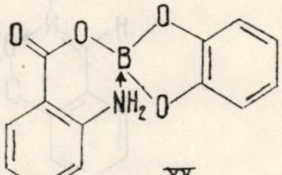
1599 (V, R=Ph) or 1603 (XVIII, R=Me or Ph) (medium), and at 1502 cm^{-1} (the strongest band in the spectrum); with R=Ph, a supplementary band appears at 1588 cm^{-1}. Other very strong bands are at 1240, (in XVIII, R=Ph), 1240 and 1254 (V, R=Ph) or 1260 cm^{-1} (XVIII, R=Me), 1100, 818 and 735—745 cm^{-1}.

Pathway (*v*). The reaction of XI with many bidentate ligands[12] was investigated. Most of them did not afford crystalline precipitates, some yielded only coloured solutions (their list is given in the experimental part), others (pyridine, α,α′-dipyridyl, α-nitroso-β-naphthol, β-nitroso-α-naphthol and glucosazone) afforded oily or crystalline precipitates (see experimental part) which could not be conveniently purified.

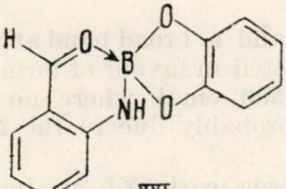
Bidentate ligands like anthranylic acid and *o*-amino-benzaldehyde, amino-analoga of salicylic acid and salicyl-aldehyde, afford with XI insoluble crystalline complexes (white and red, respectively). For the complex with anthranilic acid, two formulas are possible, XIX and XX. Taking into account that, unlike the salicylic acid complex, this one presents a medium-intensity broad band at 1700—1720 cm^{-1}, formula XX appears more probable. The compound has two broad bands at 3220 and 3400 cm^{-1}, very strong bands at 1500 and 1250 cm^{-1} (broad). The red complex with *o*-aminobenzaldehyde has a spectrum closely similar to those of compounds XVI and has, accordingly, a similar structure with probable formula XXI. Its most intense bands are at 1630, 1610, 1490, 1235, 1100, 1065, 920 and 745 cm^{-1}. One can consider



XIX



XX



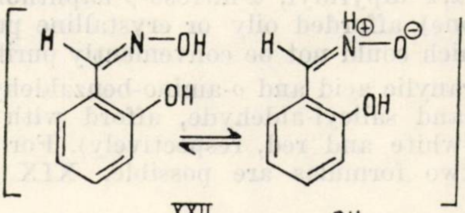
XXI

---

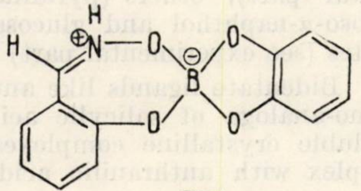
[12] A. E. Martell and M. Calvin, "Chemistry of the Metal Chelate Compounds", Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1952; S. Chaberek and A. E. Martell, "Organic Sequestering Agents", J. Wiley and Sons, Inc., New York, 1959; A. E. Martell, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", Part II, (Organic Ligands), Chem. Soc. Spec. Publication No. 17, London, 1964.

compound XXI as derived from III by a combination of pathways (i) and (iii).

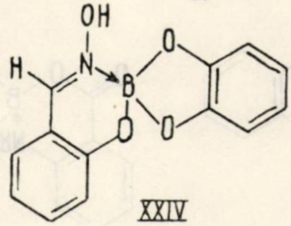
Salicylaldoxime forms a light-yellow insoluble complex which has medium-intensity bands at 2595, 2720, 2780, 2850, 2900, 3030, 3060, 3080, 3110, 3160 cm^{-1} and at 1663, 1620 and 1576 cm^{-1}, and strong bands at 1500 and 1245 cm^{-1}. Salicylaldoxime (XXII) has bands only at 1502, 1585 and 1638 cm^{-1}, and a broad band at 3380—3450 cm^{-1} (νOH). These data may be interpreted in favour of formula XXIII, since XXIV would absorb at 3300—3500 cm^{-1} where no band is observed. The bands at 2600—2900 are probably due to the NH stretching vibration in XXIII.



XXII



XXIII

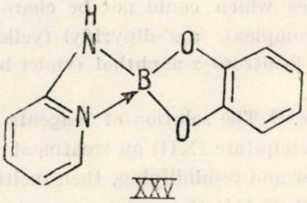


XXIV

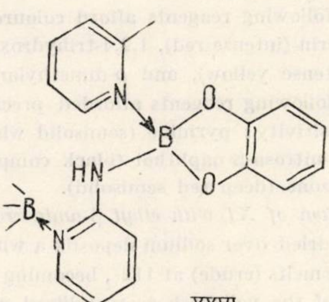
α-Aminopyridine affords with XI an insoluble colourless precipitate. The strong I.R. νNH bands at 3450 and 3300 cm^{-1} of α-aminopyridine are replaced in the spectrum of the complex by broad absorption in the 3250—3440 cm^{-1} range, and by a broad band with several peaks which appears in the range 2700—2900 cm^{-1}. The complex also presents strong or very strong bands at 1674, 1630, 1500, 1255, 1125 and 920 cm^{-1}. These data do not allow a choice between the intramolecularly-chelated structure XXV and an intermolecularly-chelated formula XXVI. The insolubility of the complex can be interpreted in favour of the latter alternative.

5,7-Dibromo-8-hydroxyquinoline affords a yellow complex which by analogy with the complex of 8-hydroxyquinoline [8] can be formulated as XXVII. It has strong bands at 3220, 1500 and 1208 cm^{-1}.

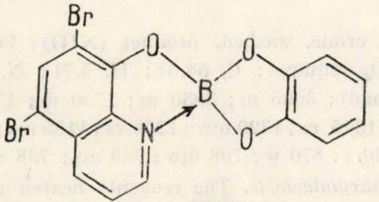
o-Phenanthroline gives with XI an orange-coloured complex which after recrystallization has a lower melting point. Further data are needed to clarify its structure. Its IR spectrum has strong bands at 1600, 1490, 1240, 1100, 1070 and 918 cm^{-1}.



XXV



XXVI



XXVII

The occurrence of strong and sometimes broad bands at 1500 and 1240 cm^{-1} in most of the infrared spectra of spiroborates prepared from XI and most bidentate ligands reported in the present paper deserves mention.

Acknowledgement. The assistance of Mrs. Maria Mocanu-Paraschiv and Elena Romaş in obtaining the spectra, of Mr. Paraschiv in performing thermogravimetric measurements and of Miss Maria-Eugenia Ionescu for boron analyses is acknowledged.

EXPERIMENTAL PART

Melting points are uncorrected. Infrared spectra were recorded in potassium bromide pellets with a Jena UR−10 apparatus.

Analyses for carbon and hydrogen were carried out by the method of the void combustion tube, with a long heating period. Analyses for boron were performed either by Schöniger combustion or by distillation with sulphuric acid and methanol, followed by titration in the presence of mannitol or glycerol.

The reaction of an excess of 2-*n*-butoxy-1,3,2-benzodioxaborole (XI)[6] with bidentate ligands was usually carried out in dry benzene. If a precipitate does not form on mixing the reagents, dry petroleum ether is added. The precipitate is filtered off and washed with dry benzene or petroleum ether, then recrystallized.

The following reagents were tested without evidencing that they react with XI; ethyl acetoacetate, diethyl malonate, 1,2-indanedione, dimedone, benzil-dioxime, dimetylglyoxime cupferron, neocupferron, *sym*-diphenylcarbazide, *sym*-diphenylthiocarbazone, phenylthiourea, rubeanic acid, dithizone, violuric acid, 3,5-dinitrosalicylic acid, tropeolin, nitromethane, kojic acid, tiron, thionalide, diacetamide, dibenzamide, glycine, lactic acid, maleic acid, phthalic acid, ethanolamine, ethylenediamine, diacetonalcohol, 3,3-dimetylpentane-2,4-dione, and 1,3,5-triphenylpentane-1,5-dione.

The following reagents afford coloured solutions on mixing, without yielding a precipitate : alizarin (intense red), 1,2,4-trihydroxyanthraquinone (purpurin) (violet-red), α-benzoindioxime (intense yellow), and *p*-dimethylamino-benzylidene-rhodanin (red-orange).

The following reagents afforded precipitates which could not be characterized owing to their sensitivity : pyridine (semisolid white complex), α,α′-dipyridyl (yellowish semisolid complex), α-nitroso-β-naphthol (black complex), β-nitroso-α-naphthol (violet-black complex), and glucosazone (deep red semisolid).

Reaction of XI with ethyl β-aminocrotonate.[13] The solution of reagents (XI in excess) in benzene dried over sodium deposits a white precipitate (XII) on treatment with petroleum ether, which melts (crude) at 112°, becoming yellow and resolidifying, then melting at ca. 302°. The m. p. of the yellowish recrystallized product (XIII) (from benzene-petroleum ether) is ca. 300°.

Analysis of the white crude, washed, product (XIII) : Found : C, 58.16 ; H, 6.03 ; N, 5.89 ; B, 3.47 ; $C_{12}H_{14}BNO_4$ requires : C, 58.34 ; H, 5.71 ; N, 5.67 ; B, 4.38 %. Infrared spectrum*:* 3100 – 3200 m (broad) ; 3065 m ; 3030 m ; 1750 m ; 1728 m ; 1670 vw ; 1607 w ; 1575 w ; 1500 vs ; 1410 ms ; 1375 m ; 1320 mw ; 1256 vs ; 1155 ms ; 1135 s ; 1125 s ; 1107 ms ; 1089 m ; 1015 w ; 946 mw ; 920 s ; 870 w ; 798 mw ; 749 ms ; 738 ms ; 700 m ; 555 w ; 425 s ;

Reaction of XI with salicylaldehyde. The reagents heated at 80° in the absence of a solvent and left overnight yield a dark green solid (XVI, R=H) which recrystallized from dry benzene affords a yellow product m.p. 101° (dec.)* (Found : C, 65.23 ; H, 3.80 ; B, 2.19 ; $C_{13}H_9BO_4$ requires : C, 65.05 ; H, 3.78 ; B, 4.51 %).

Reaction of XI with o*-hydroxyacetophenone.* The reagents without a solvent afford in a weakly exothermal reaction a yellow solution which deposits a yellow product (XVI, R=Me) on dilution with dry petroleum ether, m. p. 99° (from dry benzene-petroleum ether). The product is very hygroscopic. (Found : C, 66.03 ; H, 4.83 ; B, 4.09. $C_{14}H_{11}BO_4$ requires ; C, 66.19 ; H, 4.37 ; B, 4.26 %).

Infrared spectrum : 3072 ms ; 3058 ms ; 3035 mw ; 2930 m ; 2860 mw ; 1650 ms ; 1625 m ; 1610 m ; 1502 vs ; 1487 m ; 1460 ms ; 1392 m ; 1376 ms ; 1310 m ; 1256 vs ; 1225 m ; 1215 m ; 1200 m ; 1155 m ; 1140 m ; 1126 ms ; 1105 m ; 1039 w ; 970 w ; 920 s ; 800 mw ; 750 ms ; 738 m ; 705 mw ; 652 w ; 625 w ; 555 w ; 525 w.

Reaction of XI with o*-hydroxybenzophenone.* The reagents in benzene afford on dilution with petroleum ether a yellow product (XVI, R=Ph) (from benzene-petroleum ether). The product is very hygroscopic. (Found : C, 71.92 ; H, 4.85. $C_{19}H_{13}BO_4$ requires : C, 72.19 ; H, 4.14 %).

Infrared spectrum : 3235 s (broad) ; 3070 ms ; 3058 m ; 3035 mw ; 1639 ms ; 1613 m ; 1590 m ; 1503 vs ; 1456 m ; 1434 mw ; 1377 m ; 1341 ms ; 1315 ms ; 1255 vs ; 1228 mw ; 1040 w ; 948 m ; 920 ms ; 830 mw ; 800 mw ; 760 ms ; 750 s ; 736 ms ; 703 ms ; 650 m.

Reaction of XI with salicylic acid. The reagents (23 g XI and 10 g salicylic acid) heated at 80° afford a clear solution which suddenly crystallizes. The white product is filtered off and washed with benzene. It is hardly soluble but may be recrystallized from chloroform — petroleum ether (m.p. 220° dec.) or from nitromethane, m.p. 258° dec. (Found : C, 54.3 ; H, 5.3 ; B, 3.0 %).

---

* In the preliminary note [2] a misprint was included in the m.p. of this compound given erroneously as 220°.

[13] S. A. Glickman and A. C. Cope, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1017 (1945).

The infrared spectra of both products m.p. 220° and 258° are identical : 3220 m, br, 1620 s, 1480 vs, 1415 m, 1378 vs, 1340 m, 1282 s, 1260 s, 1233 w, 1190 w, 1178 s, 1120 vsb, 978 m, 965 m, 855 m, 800 s, 766 vs, 730 m, 705 m, 615 w.

Sublimation of this product at 10 mm and 200° yields a white product which after recrystallization from benzene-petroleum ether melts at 99°—100°. By mixed m.p. and infrared spectrum the product is identical with catechol.

Reaction of XI with 1,3,5-triphenyl-2-penten-1,5-dione (2,4,6-triphenylpyrylium pseudobase). 2,4,6-Triphenylpyrylium perchlorate (prepared by heating at 100° for 1 hour 2 moles chalcone, 1 mole acetophenone and 1.5 moles sulphuric acid then treating with ethanol, perchloric acid and ether [14]) suspended in hot ethanol is treated with a hot conc. aqueous solution of excess sodium acetate. The perchlorate dissolves, then the clear solution deposits the pale yellow crystalline pseudobase which is filtered off after cooling and washed with ethanol, then with water, and dried. For purification it is dissolved in benzene, filtered from traces of insoluble material, and the solvent is evaporated. A benzene solution of the pseudobase does not react with XI at room temperature. On heating, the solution darkens and deposits glistening brown-green leaflets of XVIII, (R=Ph), m. p. 215° (from methylene dichloride — petroleum ether) (Found : C, 78.03 ; H, 4.97 ; B, 1.93. $C_{29}H_{21}BO_4$ requires : C, 78.39 ; H, 4.76 ; B, 2.43 %). If the brown leaflets are left in contact with the mother liquor overnight they are slowly converted into red rhomboedra of V, (R=Ph) m.p. 135° (which, however, cannot be recrystallized because they are converted into the brown leaflets).

Infrared spectrum of XVIII, (R=Ph) : 3102 w ; 3065 mw ; 3032 w ; 1630 vs ; 1605 ms ; 1588 m ; 1534 ms ; 1522 s ; 1503 vs ; 1490 vs ; 1478 s ; 1435 mw ; 1428 mw ; 1410 w ; 1376 mw ; 1271 m ; 1255 m ; 1240 vs ; 1230 s ; 1168 w ; 1130 w ; 1100 s ; 1060 vs ; 1011 mw ; 1001 mw ; 960 w ; 916 ms ; 878 mw ; 799 w ; 770 m ; 738 s ; 720 w ; 706 m ; 684 ms ; 635 mw ; 618 m.

Reaction of XI with 4-methyl-3-hepten-2,6-dione (2,4,6-trimethylpyrylium pseudobase). A concentrated solution of 50 g 2,4,6-trimetylpyrylium tetrachloroferrate [15] (prepared from solutions in conc. hydrochloric acid of the perchlorate [16] and of ferric chloride hydrate) in 100 ml 0.1 N cold hydrochloric acid is introduced into a solution of 100 g crystalline sodium acetate in 300 ml water stirred with 100 ml benzene. The benzene layer, separated and dried over magnesium sulphate, contains the sensitive 2,4,6-trimetylpyrylium pseudobase. Treatment with excess XI yields brown leaflets of (XVIII, R=Me), m.p. (crude) 97°, which cannot be recrystallized because on heating in benzene it is converted into an oil, but can be purified by dissolving it in dry dichloromethane and precipitating with petroleum ether, m.p. 120° (dec.) (Found : C, 65.52 ; H, 5.44 ; B, 2.39. $C_{14}H_{15}BO_4$ requires : C, 65.15 ; H, 5.86 ; B, 4.19 %). Infrared spectrum : 3250 m ; 3105 m ; 3070 mw ; 3030 mw ; 1650 ms ; 1605 m ; 1543 ms ; 1520 ms ; 1502 s ; 1476 ms ; 1430 w ; 1390 mw ; 1373 m ; 1280 m ; 1260 s ; 1238 ms ; 1212 m ; 1179 ms ; 1155 ms ; 1140 ms ; 1130 m ; 1105 m ; 1065 m ; 1038 mw ; 920 s ; 911 s ; 857 mw ; 800 w ; 780 mw ; 760 m ; 740 ms ; 736 ms ; 702 ms ; 675 w ; 580 w ; 556 w ; 528 w.

Reaction of XI with anthranilic acid. A dilute filtered solution of anthranilic acid in dry benzene immediately precipitates a white complex on treatment with XI. The product (probable formula XX) is insoluble in benzene or halogenated methanes. After being washed with hot benzene it melts at 202° (dec.) (Found : C, 60.60 ; H, 4.03 ; N, 5.04 ; B, 3.39. $C_{13}H_{10}BNO_4$ requires : C, 61.22 ; H, 3.95 ; N, 5.49 ; B, 4.24 %).

---

[14] A. T. Balaban, *Compt. rend.*, **256**, 4239 (1963).

[15] A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3553.

[16] A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, *Org. Synth.* **44**, 98 (1964).

Infrared spectrum : 3400 mw ; 3110 m ; 3055 m ; 3030 m ; 1710 mw ; 1682 w ; 1620 w ; 1604 mw ; 1500 vs ; 1470 m ; 1429 w ; 1390 w ; 1375 m ; 1323 w ; 1310 w ; 1257 s ; 1250 s ; 1211 s ; 1156 ms ; 1135 s ; 1125 s ; 1105 s ; 1080 m ; 1065 m ; 1015 w ; 920 s ; 871 w ; 836 w ; 800 mw ; 748 s ; 740 s ; 704 mw ; 695 vw ; 651 mw.

Reaction of XI with o-*aminobenzaldehyde.* Filtered solutions of the reagents in benzene yield a red complex, insoluble in benzene of halogenated methanes. The product (XXI), washed with benzene, melts at 105° (dec.). (Found : C, 64.89 ; H, 4.54 ; N, 5.66 ; B, 3.65. $C_{13}H_{10}$ BNO_3 requires : C, 65.32 ; H, 4.22 ; N, 5.86 ; B, 4.52 %).

Infrared spectrum : 3400—3200 m (broad) ; 3086 m ; 3053 ms ; 1705 w ; 1630 s ; 1610 s ; 1575 m ; 1560 w ; 1520 m ; 1490 vs ; 1390 m ; 1373 ms ; 1330 m ; 1310 mw ; 1280 m ; 1238 vs ; 1225 s ; 1200 m ; 1165 m ; 1103 s ; 1063 vs ; 1012 m ; 975 w ; 920 ms ; 820 w ; 798 mw ; 743 vs ; 705 m ; 682 mw.

Reaction of XI with salicylaldoxime. Filtered solutions of the reagents in dry benzene immediately afford a white-yellowish precipitate with probable formula XXIII, insoluble in benzene or halogenated methanes. After being washed with hot benzene it melts at 220° (dec.) (Found : C, 60.77 ; H, 3.97 ; N, 5.45 ; B, 4.22 ; $C_{13}H_{10}BNO_4$ requires : C, 61.46 ; H, 3.57 ; N, 5.51 ; B, 4.25 %). Infrared spectrum : 3160 m ; 3080 ms ; 3060 ms ; 3030 m ; 1660 ms ; 1620 ms ; 1578 ms ; 1500 s ; 1480 ms ; 1450 m ; 1370 ms ; 1360 ms ; 1336 m ; 1300 ms ; 1270 m ; 1245 s ; 1230 s ; 1205 ms ; 1170 ms ; 1150 ms ; 1137 ms ; 1120 ms ; 1089 mw ; 1012 mw ; 988 m ; 970 ms ; 920 m ; 915 ms ; 886 ms ; 865 mw ; 830 m ; 800 mw ; 762 sm ; 733 sm ; 576 mw ; 605 w ; 575 mw ; 540 w ; 525 mw.

Reaction of XI with α-aminopyridine. Filtered solutions of the reagents in dry benzene immediately form a white precipitate, (XXV or an intermolecularly chelated product), insoluble in benzene or halomethanes. After being washed with hot benzene it has m.p. 198° (dec.). (Found : C, 62.14 ; H, 4.70 ; N, 13.56 ; B, 3.18. $C_{11}H_9BN_2O_2$ requires : C, 62.31 ; H, 4.28 ; N, 13.21 ; B, 5.10 %).

Infrared spectrum : 3430 m ; 3310 m ; 3250 mw ; 3110 m ; 3070 m ; 3030 mw ; 1672 s ; 1630 ms ; 1605 m ; 1550 w ; 1500 vs ; 1468 mw ; 1428 w ; 1370 mw ; 1374 mw ; 1330 mw ; 1255 s ; 1240 m ; 1212 ms ; 1170 mw ; 1154 ms ; 1135 s ; 1121 s ; 1105 s ; 1090 ms ; 1010 w ; 945 mw ; 920 s ; 910 s ; 870 mw ; 799 mw ; 770 mw ; 749 ms ; 736 ms ; 702 m ; 620 mw ; 550 mw ; 510 mw ; 425 w ; 412 w.

Reaction of XI with 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline. The dilute solution of dibromo-oxine in dry benzene becomes intensely yellow on treatment with XI, and after dilution with petroleum ether deposits a golden-yellow complex (XXVII), m.p. 277° (dec.) (from benzene-petroleum ether). (Found : C, 42.65 ; H, 2.00 ; N, 3.86 ; Br, 37.22. $C_{15}H_8BBr_2NO_3$ requires : C, 42.80 ; H, 1.96 ; N, 3.33 ; Br, 37.97 %). Infrared spectrum : 1620 mw ; 1590 mw ; 1540 mw ; 1500 s ; 1470 s ; 1402 s ; 1375 ms ; 1340 ms ; 1275 m ; 1240 ms ; 1224 m ; 1208 ms ; 1155 m ; 1141 m ; 1130 mw ; 1115 mw ; 1103 m ; 1090 m ; 1050 mw ; 940 mw ; 920 mw ; 880 w ; 875 mw ; 860 mw ; 822 m ; 812 ms ; 804 m ; 790 mw ; 749 m ; 734 m ; 705 vw ; 685 mw ; 652 mw ; 640 mw ; 563 w ; 550 m.

Reaction of XI with o-*phenanthroline.* Solutions of the reagents in benzene deposit on mixing an orange-coloured oil which crystallizes on scratching with a glass rod. The crude product melts with decomposition at 229°. After recrystallization from chloroform — petroleum ether, the product has m.p. 180° (dec.), fine yellow needles. (For the crude product, found : C, 56.31 ; H, 3.57 ; N, 10.36 ; for the recrystallized product, found : C, 67.5 ; H, 4.8 ; B, 2.5 ; N, 6.4 %).

Infrared spectrum (recrystallized product) : 3 108 ms ; 3065 ms ; 2968 m ; 1625 m ; 1602 ms ; 1551 ms ; 1520 m ; 1500 s ; 1490 vs ; 1425 mw ; 1390 w ; 1372 mw ; 1343 w ; 1321 mw ; 1280 w ; 1240 vs ; 1220 s ; 1195 m ; 1152 ms ; 1110 m ; 1100 s ; 1068 vs ; 1010 m ; 972 w ; 920 s ; 889 mw ; 850 ms ; 820 mw ; 800 mw ; 774 m ; 750 s ; 740 s ; 720 ms ; 705 ms ; 620 mw ; 575 vw. The crude product has an almost identical infrared spectrum, the differences appearing in the 1000 – 750 cm^{-1} range : 945 m ; 935 w ; 920 vs ; 910 vs ; 884 ms ; 856 s ; 848 ms ; 820 mw ; 800 mw ; 781 mw.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 879−885 (1965)

HETEROCYCLIC ORGANOBORON COMPOUNDS. V[1]

NOVEL 1,3,2-DIOXABORA-AZULENE-2-SPIRO-2′-(1′,3′,2′-BENZODIOXABOROLE) (TROPOPHENYLENE SPIROBORATE) DERIVATIVES

A. T. BALABAN

Institute of Atomic Physics, P. O. Box 35, Bucharest

Received February 3, 1965

The reaction of tropolone, 3-ethyl- and 3-isopropyl-tropolone with 2-*n*-butoxy-1,3,2-benzodioxaborole affords the title compounds. Their ultraviolet and infrared spectra are discussed.

The preparation of 5(7)-methyl-1,3,2-dioxabora-azulene-2-spiro-2′-(1′,3′,2′-benzodioxaborole) or 5(7)-methyl-tropophenylene spiroborate (I) was described.[2] The coordinated structure was demonstrated by the ultraviolet and infrared spectra,[2] and by the measurement of its dipole moment.[3] In the first paper[2] the application of the reaction with 2-alkoxy-1,3,2-benzodioxaboroles was proposed for the identification and characterization of tropolones.

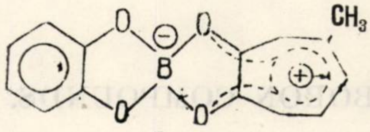
The present paper reports further derivatives, namely the unsubstituted compound (II), the 4(6)-ethyl-(III) and the 4(6)-isopropyl derivative (IV) are reported. They have been prepared from 2-*n*-butoxy-1,3,2-benzodioxaborole and tropolone, 3-ethyl-, and 3-isopropyl-tropolone in benzene solution. All are crystalline yellow compounds, stable to the atmosphere, and may be recrystallized from benzene or benzene-petroleum ether. The solubility in benzene increases in the order II < III < IV.

---

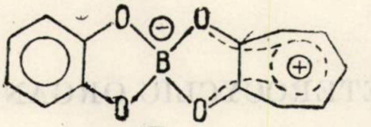
[1] Part IV, A. T. Balaban, C. N. Renţea and M. Băcescu-Roman, *Rev. Roumaine Chim.*, preceding paper.

[2] A. T. Balaban, G. Mihai, R. Antonescu and P. T. Frangopol, *Tetrahedron*, **16**, 68 (1961) (part I).

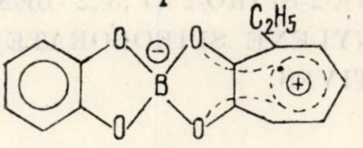
[3] A. T. Balaban, I. Bally, R. J. Bishop, C. N. Renţea and L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2382 (part II).



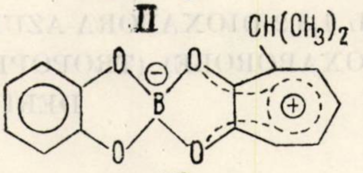
I



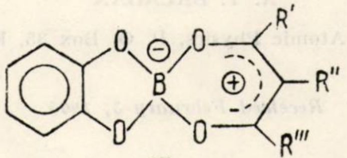
II



III



IV



V

The infrared spectra of compounds II—IV (fig. 1) closely resemble one another, and have many features in common with the IR spectra of I[2] and of compounds V.[4] The following assignments can be proposed taking into consideration the IR spectra of catechol, of 1,3,2-benzodioxaboroles,[4, 5, 6] and of tropolones[7, 8] : phenyl 8a and 19a modes[9] at 1608—1610 and 1520 cm^{-1} (A_1 and B_1 ν C—C bands[6]); skeletal vibration of the tropolone moiety and phenyl 8b mode at 1570 cm^{-1} ; phenyl 19b mode at 1495 cm^{-1}; methyl and methylene stretching bands in I, III and IV at 2975, 2940 and 2885 cm^{-1}, and sym. bending vibration at 1370—1378 cm^{-1}; in-plane bending vibrations of *o*-phenylene and tropolone hydrogens at 1280—1285 (B_1 β C—H), 1180—1192 (A_g βC—H), 1150 — 1160, 1100 — 1105, 1010, 980 — 990 and 945 — 957 cm^{-1}; out-of-plane bending vibrations of aromatic hydrogens at 875—880, 743—760, 730—738 cm^{-1} (these vibrations indicate 1,2-disubstitution of the *o*-phenylene group, as does the 720 cm^{-1} band for II with five adjacent hydrogen atoms) and 426—430 cm^{-1}; strong asym. and sym. B—O stretching vibrations at 1350—1360 (asym.) and 1118—1120 cm^{-1} (sym.) ; asym. and sym. C— O stretch at 1240—1247 cm^{-1} and 1080—1085 cm^{-1}, respectively.

---

[4] A. T. Balaban, C. N. Rențea, M. Mocanu-Paraschiv and E. Romaș, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 847 (1965) (part III).

[5] F. K. Butcher, W. Gerrard, M. Howarth, E. F. Mooney and H. A. Willis, *Spectrochim. Acta*, **20**, 79 (1964).

[6] J. A. Blau, W. Gerrard, M. F. Lappert, B. A. Mountfield and H. Pyszora, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 380.

[7] P. L. Pauson, *Chem. Rev.*, **55**, 9 (1955).

[8] T. Nozoe, in "Non-Benzenoid Aromatic Compounds" (D. Ginsburg, editor), chapter 7, Interscience, New York, 1959.

[9] E. B. Wilson Jr., *Phys. Rev.*, **45**, 706 (1934).

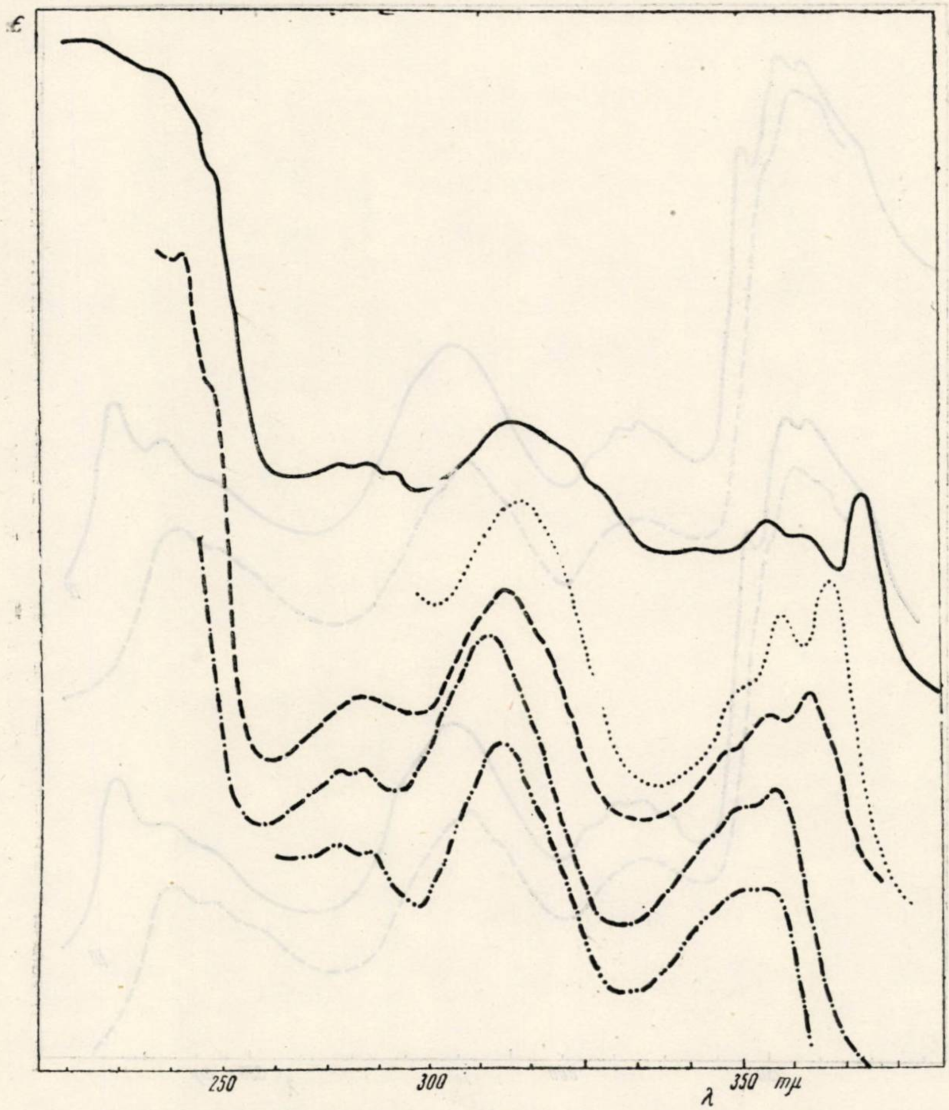


Fig. 2. — Ultraviolet spectra of compound II in the following solvents: cyclohexane (—), benzene (·······), dichloromethane (– – –), acetonitrile (–·–) and formamide (–··–).

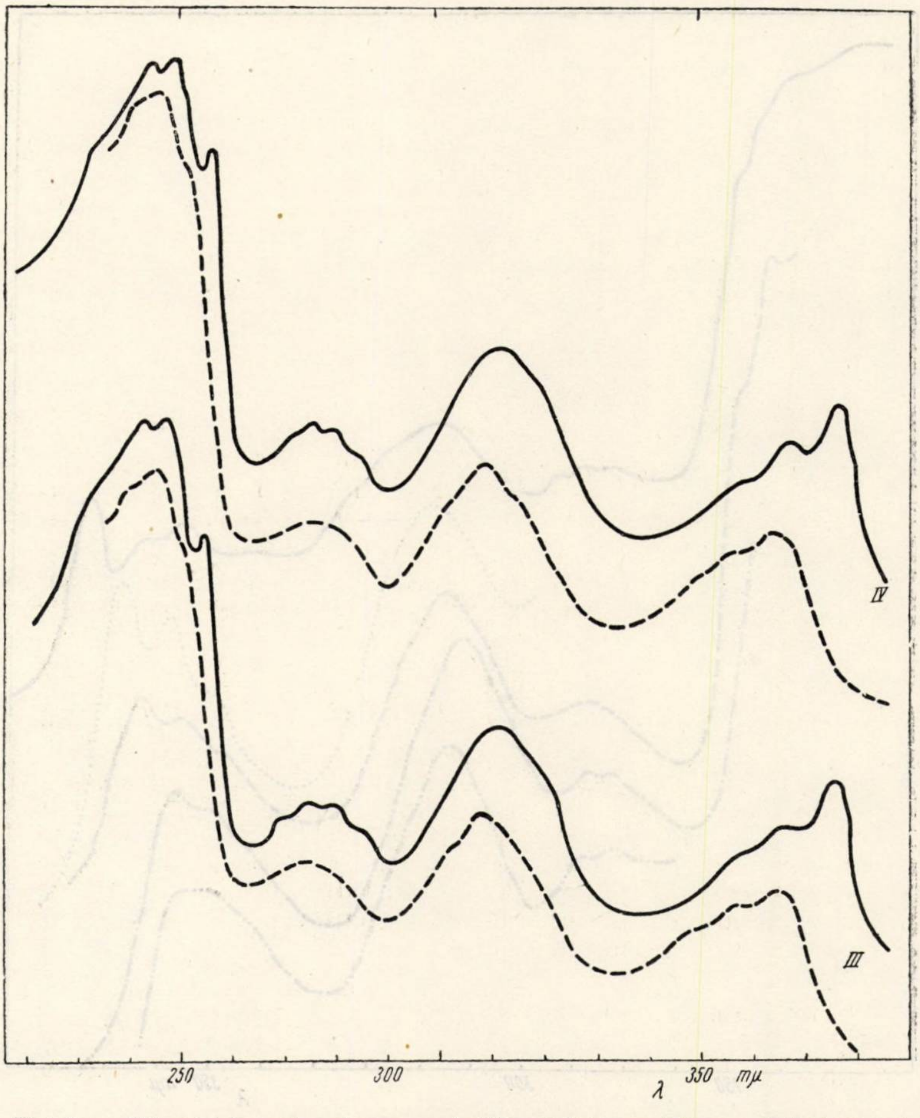


Fig. 3. — Ultraviolet spectra of compounds III and IV in cyclohexane (full line) and in dichloromethane (broken line).

Ultraviolet absorption spectra are presented in figures 2 and 3. Reasoning as in the first paper in the series,[2] catechol[10,11] has bands at ca. 215 mμ, lg ε 3.83 and 275 mμ, lg ε 3.40 (the latter being less intense and presenting vibrational fine structure); 1,3,2-benzodioxaboroles[2,11] absorb at about the same wavelength but the intensity is higher (lg ε for the 275 mμ band is 4.35); tropolones absorb[8,9] at ca. 302, and 320–370 mμ, while copper or sodium salts[12] absorb at ca. 330 and 400 mμ (intensities $\lg \varepsilon = 3.5-4$). A comparison with the spectra of compounds I–IV shows that the two chromophores do not interact because there is no through-conjugation passing through the boron atom from the mutually perpendicular moieties of the molecule. The catechol moiety gives rise to the bands at ca. 220 and 280 mμ, while the tropolone moiety produces the bands at ca. 250, 305 and 350–360 mμ. These assignments are supported by band intensities and by the fine structure of the band at 280 mμ originating in the forbidden transition $A_{1g}-B_{2u}$ (^1L_b,[13,14] or α-band[15,16]) of the phenyl chromophore, and at 350–360 mμ due to the tropolonic chromophore. This fine structure is more apparent in cyclohexane than in methylene dichloride; however, owing to the small solubility of the compounds in the former solvent, extinctions could be measured only in the latter. A negative solvatochromy of the highest wavelength band is apparent: λ_{max} decreases in passing from the less polar cyclohexane to the more polar dichloromethane with about 10 mμ. This behaviour is characteristic to molecules with polar ground-state, such as compounds I–IV (the measured[3] dipole moment of I was 8.23 D).

In order to investigate the solvatochromy more thoroughly, the spectrum of compound II was recorded in four different solvents. The maxima of the longest-wavelength band are at 374 (in cyclohexane, $E_T = 30$), 368 (in benzene, 34.5), 364 (in dichloromethane, 41.1), 358 (in acetonitrile, 46.0), and 355 mμ (unresolved band) (in formamide, 56.6). These maxima correlate well with the E_T values given in parentheses in kcal/mole, expressing the solvent polarity.[17]

In conclusion, the newly prepared spiroborates II–IV prove that the reaction with 2-*n*-butoxy-1,3,2-benzodioxaborole is useful for the identification and characterization (the melting points of I–IV having big differences) of tropolones.

[10] J. C. Dearden and W. F. Forbes, *Canad. J. Chem.*, **37**, 1249 (1959).

[11] M. J. S. Dewar, V. P. Kubba and R. Pettit, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3076.

[12] J. W. Cook, A. R. Gibb, R. A. Raphael and A. R. Sommerville, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 503.

[13] S. F. Mason, *Quart. Rev.*, **1961**, 287.

[14] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **17**, 484 (1949); H. B. Klevens and J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **17**, 470 (1949).

[15] E. Clar, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **69**, 607 (1936); "Polycyclic Hydrocarbons", vol. 1, Academic Press — Springer Verlag, London, 1964, p. 47.

[16] H. H. Jaffé and M. Orchin, "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy", Wiley, New York, 1962, chapters 13 and 14.

[17] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann and F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.*, **661**, 1 (1963); C. Reichardt, *Angew. Chem.*, **77**, 30 (1965).

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 879–885 (1965)

Acknowledgement. The author thanks Dr. A. F. Bickel for gifts of samples of copper (II) tropolones, Mrs. Maria Mocanu-Paraschiv and Elena Romaş for recording the UV and IR spectra and Mrs. Maria Băcescu-Roman for elementary analyses.

EXPERIMENTAL PART

Melting points are uncorrected. The infrared spectra were recorded in potassium bromide pellets with a Jena-UR 10 apparatus. Ultraviolet spectra were recorded with a CF4 Optica (Milano) apparatus.

Tropophenylene spiroborate (II). Copper tropolone, m.p. 320—325° (0.15 g) dissolved in 15 ml chloroform was treated with gaseous hydrogen sulphide, then the black suspension was filtered through a fluted filter by recycling it until a clear solution resulted. The solvent was evaporated, the tropolone was dissolved in 5 ml dry benzene and treated with excess *n*-butoxy-1,3,2-benzodioxaborole.[1] On scratching, the yellow solution deposited pale yellow crystals. They were filtered off and recrystallized from dry benzene, m.p. 241°. (Found : C, 65.20 ; H, 4.13 ; B, 4.60 ; $C_{13}H_9BO_4$ requires : C, 65.05 ; H, 3.78 ; B, 4.50 %).

Infrared spectrum* : 3060 m, 3025 w, 2610 vw, 1608 ms, 1570 m, 1520 vw, 1510 sh, 1492 s, 1450 vsb, 1359 vs, 1342 m, 1330 sh, 1284 m, 1242 vs, 1224 s, 1185 vw, 1170 sh, 1151 m, 1120 s, 1105 s, 1085 vsb, 1070 sh, 1030 w, 1010 ms, 989 s, 957 w, 920 w, 910 vw, 890 w, 878 w, 853 w, 831 m, 792 m, 750 s, 745 m, 738 s, 720 ms, 680 vw, 551 w, 426 w.

Ultraviolet spectrum in CH_2Cl_2** : 242 (4.74), 247 sh (4.43), 276 (3.85), 304 (4.05), 346 sh (3.69), 354 (3.81), 364 (3.85) ; in cyclohexane : 220, 238 sh, 243 sh, 247 sh, 275, 282 sh, 307, 322 sh, 355, 364 sh, 374 mμ ; in benzene : 308 (4.03), 352 sh (3.68), 359 (3.73), 368 (3.87) ; in acetonitrile : 268 (3.75), 279 (3.76), 304 (3.98), 351 (3.67), 358 (3.70) ; in formamide : 271, 279, 306, 349, 355 mμ.

4(6)-Ethyl-tropophenylene spiroborate (III). Starting from 0.15 g copper 3-ethyltropolone, m.p. 222.°5—223.°5, 3-ethyltropolone was similarly obtained. It afforded with *n*-butoxy-1,3,2-benzodioxaborole in benzene a yellow solution which deposited crystals on dilution with petroleum ether and scratching. They were recrystallized from dry benzene-petroleum ether, m.p. 104°. (Found : C, 67.29 ; H, 5.29 ; B, 4.60 ; $C_{15}H_{13}BO_4$ requires : C, 67.20 ; H, 4.89 ; B, 4.03 %).

Infrared spectrum : 3055 m, 3040 sh, 2978 m, 2940 w, 2885 w, 2615 vw, 1610 ms, 1578 m, 1520 w, 1495 vs, 1452 s, 1412 vs, 1378 w, 1355 s, 1281 w, 1247 vs, 1230 sh, 1180 w, 1152 m, 1120 s, 1105 s, 1080 vsb, 1040 sh, 1010 m, 983 m, 950 w, 930 w, 920 vw, 875 m, 750 s, 737 s, 690 m, 551 w, 428 w.

Ultraviolet spectrum in CH_2Cl_2 : 246 (4.62), 252 sh (4.28), 276 (3.85), 308 (3.96), 347 sh (3.30), 354 sh (3.70), 364 (3.76) ; in cyclohexane : 236 sh, 242, 247, 254, 270 sh, 273, 278, 283 sh, 310, 357 sh, 365, 374 mμ.

4(6)-Isopropyl-tropophenylene spiroborate (IV). From copper 3-isopropyltropolone m.p. 237—240°, 3-isopropyl-tropolone was obtained. Treatment with *n*-butoxy-1,3,2-benzodioxaborole in benzene afforded a yellow solution which deposited an oil on dilution with petroleum ether. The supernatant solution was decanted, and the oil was covered with carbon tetrachloride and scratched until it crystallized. It was recrystallized from dry benzene-petroleum ether with seeding, m.p. 157°. (Found : C, 68.26 ; H, 5.82 ; $C_{16}H_{15}BO_4$ requires : C, 68.12 ; H, 5.36 ; B, 3.83 %).

---

* Notations : strong (s), medium (m), weak (w), very (v), shoulder (sh), broad (b)

** The wavelength is given in nm, followed by lg ε in parentheses.

Infrared spectrum : 3060 m, 2975 ms, 2940 w, 2885 w, 1640 sh, 1610 ms, 1570 m, 1520 m, 1492 vs, 1455 sb, 1412 vs, 1390 w, 1370 m, 1350 s, 1280 m, 1241 vs, 1225 w, 1192 w, 1171 w, 1159 m, 1118 s, 1104 s, 1082 vs, 1068 vs, 1010 m, 991 m, 980 m, 945 vw, 920 w, 880 m, 860 vw, 830 vw, 805 m, 770 w, 760 s, 750 ms, 730 ms, 709 w, 655 w, 430 w.

Ultraviolet spectrum in CH_2Cl_2 : 247 (4.69), 276 (3.92), 308 (4.02), 354 sh (3.78), 365 (3.84) ; in cyclohexane : 234 sh, 242, 247, 254, 268 sh, 274, 278, 284 sh, 312, 347 sh, 357 sh, 366 and 375 mμ.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 887–892 (1965)

FREE RADICALS OF PHENOTHIAZINE AND RELATED COMPOUNDS. II

THE INFLUENCE OF HALOGEN ATOMS ON THE E.S.R.-SPECTRA OF HALOGENATED PHENOTHIAZINYL RADICALS

CORNEL BODEA and IOAN SILBERG

Institute of Chemistry, Cluj-Branch of the Academy of the Socialist Republic of Romania

Received December 1, 1964

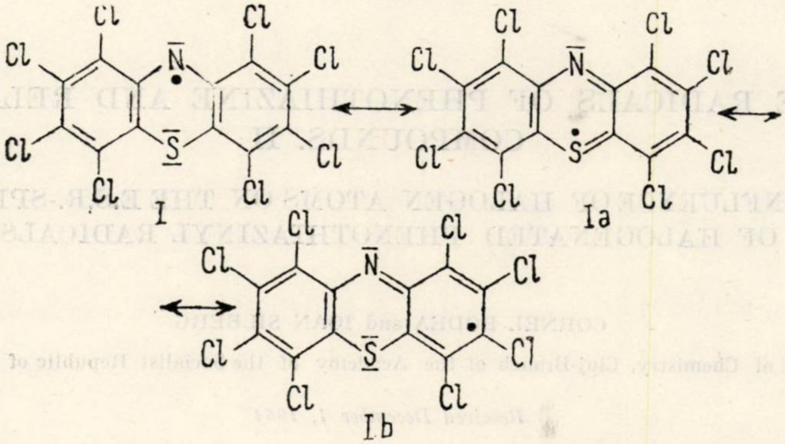
The authors demonstrate by E.S.R.-investigations carried out on parallel series of chlorinated and brominated phenothiazinyl free radicals that the relatively high *g*-value of octachloro-phenothiazinyl [1] is due to the effect of the halogens rather than to sulphur. The part played by the non-equivalence of the positions on the phenothiazine nucleus and by the $+E_s$ effect of the halogens in the determination of the *g*-values and of the hyperfine splitting constants displayed by phenothiazinyls, was pointed out.

The electron spin resonance (E.S.R.)-investigations about the stable free radical 1,2,3,4,6,7,8,9-octachloro-phenothiazinyl, I, obtained by thermal decomposition of 1,1,2,2,3,3-4,6,7,8,9-undecachloro-1,2-dihydro-3H-phenothiazine, [1] pointed out the fact that the *g*-value of this radical, namely 2.006 is higher than the usual ones for classical nitrogen radicals. The question arose as to ascertain whether this is due to an important contribution of electromeric forms like Ia, which result in an increased spin density at sulphur, or to the interaction of the unpaired electron with the eight atoms of chlorine through structures like Ib, inasmuch as both sulphur and chlorine show relatively strong spin-orbit coupling and can, therefore, account for the observed value.

In order to decide between these two possibilities, the E.S.R. signals of some halogenated phenothiazinyls were recorded and the *g*-values and hyperfine splitting constants thereof were computed. Using parallel series of compounds substituted with chlorine and bromine, the role played by the halogens in the determination of the magnetochemical behaviour of the investigated phenothiazinyls can be easily pointed out, because the spin-orbit coupling parameter is clearly different for the two elements.

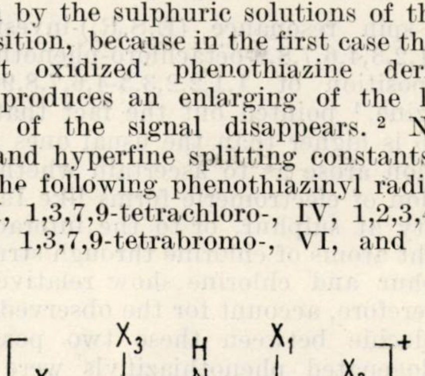
---

[1] C. Bodea and I. Silberg, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 505 (1964).



I Ia Ib

By thermal decomposition of the products obtained on exhaustive chlorination of substituted phenothiazines in dry nitrobenzene only octahalogenated free radicals could be obtained until now; therefore, the inferior halogenated phenothiazinyls were prepared dissolving the appropriate phenothiazine in sulphuric acid. Where the oxidative action of this latter at room temperature was not sufficient to produce the required extraction of an electron, heating up to 100 – 150° was performed. As a general observation, the E.S.R.-spectra of the radicals prepared under the oxidative action of H_2SO_4 showed a poorer resolution, as compared to those given by the sulphuric solutions of the radicals obtained by thermal decomposition, because in the first case the important amount of diamagnetic, not oxidized phenothiazine derivative, which unavoidably remains, produces an enlarging of the line-widths, and the hyperfine structure of the signal disappears.[2] Nevertheless, reliable *g*-values (± 0.0001) and hyperfine splitting constants ($\pm 0.1 - 0.5$ gauss) were measured for the following phenothiazinyl radicals: unsubstituted, II, 3,7-dichloro-, III, 1,3,7,9-tetrachloro-, IV, 1,2,3,4,6,7,8,9-octachloro-, I, 3,7-dibromo-, V, 1,3,7,9-tetrabromo-, VI, and 1,2,3,4,6,7,8,9-octabromo-, VII.



---

[2] J. P. Billon, G. Cauquis and J. Combrisson, *J. Chim. phys.*, **61**, 374 (1964).

I $X_1 = X_2 = X_3 = X_4 = Cl$ V $X_1 = X_2 = X_4 = H ; X_3 = Br$
II $X_1 = X_2 = X_3 = X_4 = H$ VI $X_1 = X_3 = Br ; X_2 = X_4 = H$
III $X_1 = X_2 = X_4 = H ; X_3 = Cl$ VII $X_1 = X_2 = X_3 = X_4 = Br$
IV $X_1 = X_3 = Cl ; X_2 = X_4 = H$

EXPERIMENTAL

The solutions of the free radicals were obtained dissolving the halogenated phenothiazines in 98 % H_2SO_4 ; when necessary, heating up to 100 – 150° was performed. The colour of the sulphuric solutions variates from red-violet for the inferior halogenated phenothiazinyls to intense blue for the superior halogenated ones.

The E.S.R.-spectra were recorded at room temperature on a spectrometer type JES-3B Japan Electronic Optics Laboratory, Ltd, working in the X-band with 100 Khz modulation. Field calibration was performed with a NMR-autodyne probe.

DISCUSSION

In figure 1 the g-values are plotted against the number of halogen atoms contained by the molecule of the radical. It is obvious that all the values for the derivatives substituted with bromine (element with stronger spin-orbit coupling) are greater than those for the corresponding chlorine derivatives. This fact, together with the moderate g-value displayed by unsubstituted phenothiazinyl (2.0035) brings in the foreground the influence of the halogen atoms rather than that of sulphur on phenothiazinyl g-values and thus enables us to give an unequivocal answer to the question raised at the beginning of this paper.

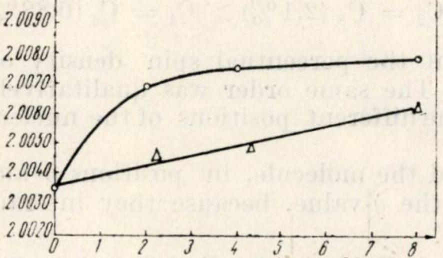


Fig. 1. — The dependence of g-values upon the number of halogen atoms in halogenated phenothiazinyls.

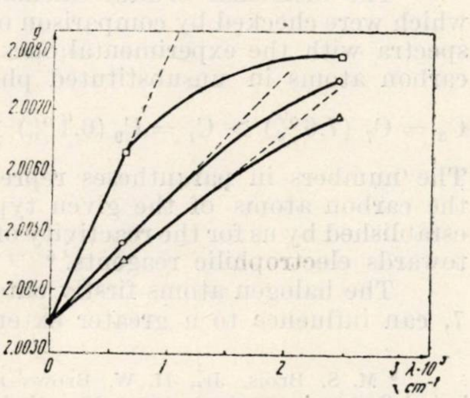


Fig. 2. — The dependence of g-values upon the spin-orbit coupling parameter, λ, of the halogen in halogenated phenothiazinyls.

Another characteristic feature of the curves represented in figure 1 is that whilst for the chlorinated phenothiazinyls the g-values show a linear dependence upon the number of halogen atoms which entered the molecule, in the case of the brominated ones an effect is observed, which can be described as a "saturation". Indeed, the introduction of two additional atoms of bromine in the molecule of dibromo-phenothiazinyl results only in a slight increase of the g-value, as compared to the effect of the first two bromine atoms; the g-value is even less influenced by the doubling of the number of bromine atoms on passing to octabromophenothiazinyl.

On the other hand, in figure 2 the same g-values are plotted *versus* the spin-orbit coupling parameter, λ, of the halogen atoms. The dashed lines are obtained in each case prolonging the rights passing through the figurative points of unsubstituted and chlorinated phenothiazinyls; they represent therefore the plots to be expected if the g-values would be exactly proportional to the λ parameter. It is easily observable that the greater the number of halogen atoms in the molecule of phenothiazinyls, the worse the linearity of the actual plot. In the case of halogenated semiquinones, as reported by M. S. Blois and co-workers [3] no such effect was noted; the linearity is even a little better for tetrahalogen derivatives than for monohalogenated ones.

It is known that the g-values of organic radicals with complex molecules are function of many parameters and their dependence upon the structure of the radical is not yet described to a satisfactory degree in the general case. Nevertheless, we think that by taking into account the two electronic parameters, namely the spin density distribution in the different position of the molecule and the $+E_s$ effects of the halogens one can provide a coherent explanation for the characteristics of the variation of g-value with the structure observed in our case.

The molecular orbital calculations of S. Odiot and F. Tonnard, [4] which were checked by comparison of the theoretically predicted E.S.R.-spectra with the experimental ones, showed that the spin density on the carbon atoms in unsubstituted phenothiazinyl decreases in the order:

$$C_3 = C_7\ (7.6\%) > C_1 = C_9\ (6.1\%) > C_2 = C_8\ (2.1\%) > C_4 = C_6\ (0.88\%)$$

The numbers in parantheses represent the percentual spin density on the carbon atoms of the given type. The same order was qualitatively established by us for the reactivity of the different positions of the nucleus towards electrophilic reagents. [5]

The halogen atoms firstly entered the molecule, in positions 3 and 7, can influence to a greater extent the g-value, because they interact stronger with the unpaired electron; but the increasing of the number of halogen atoms, on passing to the superior halogenated phenothiazinyls, is partly compensated by the small spin densities found by the newly entered halogens in the corresponding positions of the nucleus. This fact explains the "saturation" type curve showed by the brominated phenothiazinyls in figure 1. At the same time, it accounts for the striking difference between the dependence of g-values upon spin-orbit coupling parameter of the substituent for phenothiazinyls and for semiquinones.[3] Indeed, the four positions which may be substituted in p-benzosemiquinone are equivalent and consequently the spin densities are the same; thus, all the four atoms of halogen in tetrahalogen derivatives can fully exert their influence. Therefore, there is a great difference between the slopes of the "exact proportionality" rights for mono- and tetrahalogen semiquinones, and the linearity holds very well in both cases. On the contrary, the phenothiazinyls show (fig. 2) plots which strongly deviate from the linearity, the agreement between plots and rights being the worse, the greater the number of halogen atoms, owing to the non-equivalence of the latter.

---

[3] M. S. Blois, Jr., H. W. Brown and J. E. Maling, in "Free Radicals in Biological Systems", Academic Press, New York and London, 1961, p. 117.

[4] S. Odiot and F. Tonnard, *J. Chim. phys.*, **61**, 382 (1964).

[5] C. Bodea and M. Răileanu, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **9**, 159 (1958); C. Bodea, M. Terdic and I. Silberg, *Liebigs Ann. Chem.*, **673**, 113 (1964).

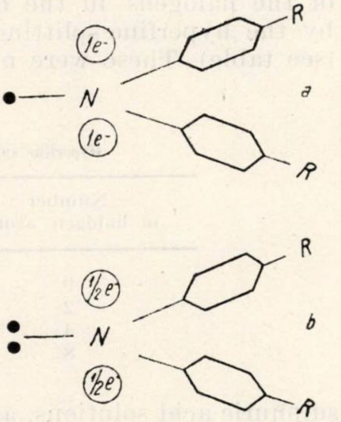


Fig. 3. — a) Schematic distribution of the electrons among the atomic orbitals of "radical" nitrogen under the action of substituents with strong $-E_s$ effects; b) The same for substituents with strong $+E_s$ effects (accordingly to L.Koshkin and Iu. Musabekov [6]).

The halogen atoms, in turn, modify the distribution of the spin density between the nitrogen on the one hand, and the benzenoid rings on the other hand. Koshkin and Musabekov [6] demonstrated that the substituents with strong $-E_s$ effects favour the conjugation of the unshared pair of electrons of nitrogen with the arylic nuclei, thus bringing the unpaired electron in an sp^2 orbital situated in the median plane of the arylic π-system, situation schematically illustrated in figure 3a. At the same time it is obvious that the stronger the $+E_s$ effect of the substituent, the more favoured the situation represented in figure 3b, when the location of the unpaired electron in a p-orbital provides a pronounced delocalization. It may be therefore assumed that the $+E_s$ effect of chlorine provides a general increase of the spin densities on the benzenoid rings, thus compensating to a sufficient extent the effect of the non-equivalence of the positions mentioned above; consequently, the curve of chlorinated phenotiazinyls in figure 1 is almost linear. The smaller $+E_s$ effect of bromine does not enable the latter to do the same.

Of course, the influence of the $+E_s$ effects of the halogen atoms exists also in the case of the semiquinones investigated by M. S. Blois,[3] inasmuch as the considerations of Koshkin and Musabekov can be extended to other elements, provided that sp^2 hybridization occurs to an important extent. Probably, this is the reason why in the diagrams *g versus* λ reported by M. S. Blois, [3] the deviations from linearity take place in the same direction as in our case, although the absence of the effect of positional non-equivalence could in principle allow either perfect linearity, or deviations in another sense.

---

[6] L. Koshkin and Iu. Musabekov, *Zhur. obshchei Khim.*, **33**, 4030 (1963).

A direct confirmation of the part played by the $+E_s$ effect of the halogens in the delocalization of the unpaired spin is provided by the hyperfine splitting constants of the investigated phenothiazinyls (see table). These were measured on the four line spectra given by the sulphuric acid solutions, assuming that $a_N = a_H$. As results from the table, the greater the number of halogen atoms, the smaller the distance separating the lines of the hyperfine pattern, a fact which is to be interpreted as an evidence for the corresponding diminishing of the spin density on the $-\dot{N}H-$ group. This is true of course, only in a first approximation, inasmuch as the mentioned changes in the distribution of the electron among the atomic orbitals of nitrogen clearly results in a modification of the relative contribution of the *s*-orbital to the actual state of the unpaired electron, thus modifying to some extent the Q_N value in the McConnell relation. However, this modification is expected to be of little importance. Using the value $Q_N = 26.5$ gauss one may orientatively calculate that whilst the spin density on the $-NH-$ group is about 25% for unsubstituted phenothiazinyl, it decreases to about 20% for octachloro-phenothiazinyl. This difference is of the order of magnitude expected for the moderate $+E_s$ effect of the halogens. Unfortunately, the poor resolution of the spectra, especially for the brominated derivatives allowed no direct comparison of the two halogens using the relative hyperfine splitting constants.

Table

Hyperfine splitting constants of halogenated phenothiazinyls.

Number of halogen atoms	a_{NH}, gauss	
	Cl	Br
0	7.1±0,1	
2	7.1±0.1	7.1±0.1
4	6.4±0.1	6.3±0.2
8	5.9±0.1	5.3±0.5

Acknowledgment. Acknowledgment is expressed to Prof. Dr. Ioan Ursu, for the interest he took in our work and for the facilities offered by the E.S.R.-spectrometer. Thanks are due to G. Surducan for technical assistance in the recording of the E.S.R.-spectra.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 893–896 (1965)

PARTIAL SYNTHESES OF DEHYDRO-CAROTENOIDS. III
DEHYDRO-CAROTENOIDS FROM LYCOPENE AND δ-CAROTENE

CORNEL BODEA, VIRGIL TĂMAŞ and GAVRIL NEAMŢU
Biochemical Laboratory, Agricultural Institute, Cluj

Received January 11, 1965

On treating lycopene in chloroform with N,N′-dichloro-urea, 3,4,3′,4′-bisdehydro-lycopene was obtained. In the same way, starting from δ-carotene, a new dehydro-carotene, 3′,4′-dehydro-δ-carotene, was prepared.

In previous works[1] it was shown that, starting from carotenoids of β-carotene type, and with the aid of N, N′-dichloro-urea, dehydro-carotenes may be obtained. In the present paper we report about the dehydrogenation products obtained from lycopene and δ-carotene, using the same reagent.

P. Karrer[2] obtained through the NBS action on lycopene 3,4,3′,4′-bisdehydro-lycopene which appears under natural form in Spanish red oranges.[3] 3′,4′-Dehydro-lycopene[3] was also found in some microorganisms.

By treating lycopene (I) with N,N′-dichloro-urea in chloroform, a hydrogen extraction from the allylic methylene through a radical mechanism takes place, followed by the formation of the dichloro-derivative (II) which however could not be isolated. By eliminating two molecules of HCl the dichloro-compound II is converted into 3,4,-3′,4′-bisdehydro-lycopene (III) which was obtained in 26% yield.

A smaller yield of this pigment was obtained through the action of NBS on lycopene.[2]

δ-Carotene is a hydrocarbon with an α-iononic ring and a pseudo-iononic system which appears in nature rarely and only in small amounts. In a relatively high amount δ-carotene was found in a variety of tomatoes, called "high delta".[4] These fruits were used by us for the isolation of δ-carotene.*

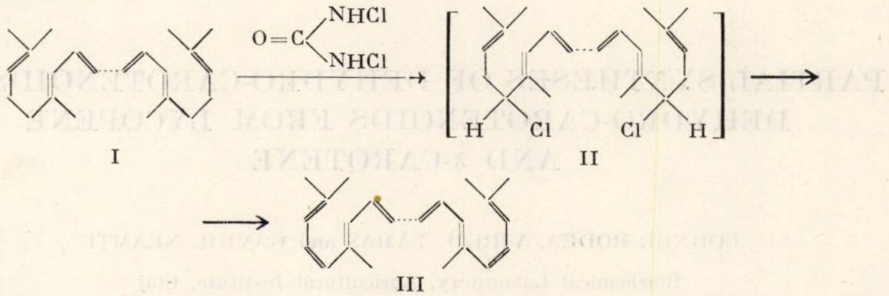
---

[1] C. Bodea, V. Tamaş and G. Neamţu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 359 (1964); **9**, 839 (1964).

[2] P. Karrer and J. Rutschmann, *Helv. Chim. Acta*, **28**, 593 (1945).

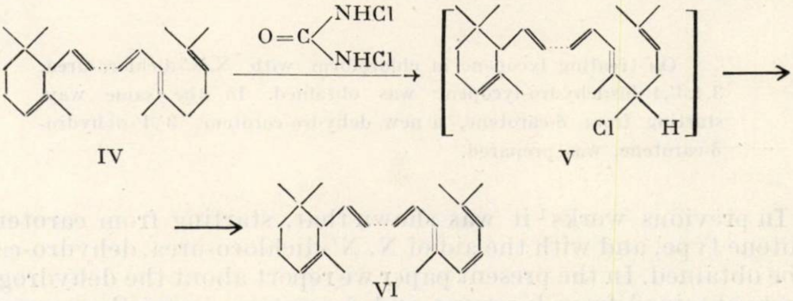
[3] A. Winterstein, A. Struder and R. Ruegg, *Chem. Ber.*, **93**, 2951 (1960).

[4] T. E. Kargl, F. W. Quackenbush and M. L. Tomes, *Proc. Amer. Soc. Horticult. Sci.*, **75**, 574 (1960), Lafayette, Ind., Purdue Univ. [*Chem. Zentr.*, **23**, 8304 (1962)].



I II III

Carrying out the reaction of δ-carotene (IV) with N,N′-dichloro-urea, under the same conditions used for the preparation of III from I, a new dehydro-carotene, 3′,4′-dehydro-δ-carotene (VI) was obtained in 25% yield.

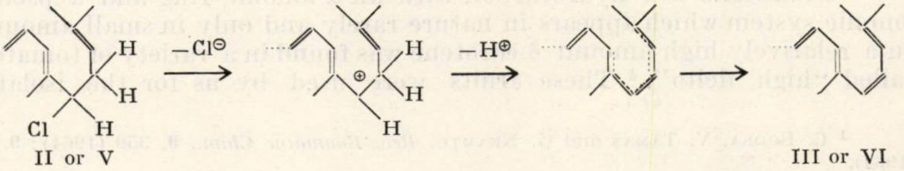


IV V VI

It must be admitted that the reaction follows also the intermediate stage of the chloro-derivative V, which contains the chlorine atom in the allylic position on the pseudoiononic system. By HCl elimination the compound V is converted into VI.

We noticed that the time of reaction was shorter than in the case of the β-type carotenoids, which indicates that the allylic methylene of the pseudoiononic system is more reactive than that of the β-iononic ring.

The spontaneous hydrochloric acid elimination from the chloro-derivatives II and V can be explained by the tendency of the isolated double bond from the pseudoiononic system to participate in the conjugated polyenic system existing in the molecule, according to the following mechanism:



II or V III or VI

---

* The seeds of this tomato variety had been received from the Agriculture Experimental Station of the Purdue University, Lafayette, Indiana, USA.

The lengthening of the conjugated double bonds system is easily observed by the bathochromic displacement of the absorption maxima.

We established that in the 3′,4′-dehydro-δ-carotene case the bathochromic shift is 27 mμ. But this displacement is greater than it should be expected for two more conjugated double bonds. This cannot be explained by the lengthening of the conjugated polyenic system in the α-iononic ring, because it is known that by the NBS action on α-carotene, only the β-iononic ring [5, 6, 7] is affected. The fine structure of the absorption spectrum confirms that there have been no modifications in the α-iononic ring. On the other hand bathochromic exaltations have been observed also in the case of torulene (3′,4′-dehydro-γ-carotene) [3,8] and of 3′,4′-dehydro-lycopene. [3] Since the IR spectrum of compound VI does not present the characteristic doublet [9] in the 970 cm^{-1} region, the existence of a retro polyenic system is excluded.

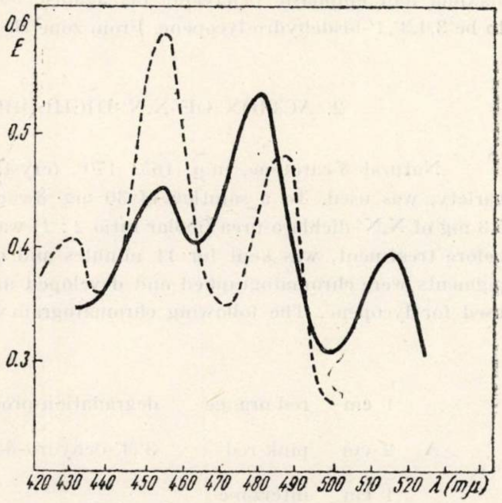


Fig. 1.—Absorption curves, in hexane, of δ-carotene (....) and of 3′,4′-dehydro-δ-carotene (—).

EXPERIMENTAL

1. ACTION OF N,N′-DICHLORO-UREA ON LYCOPENE

To a solution of 25 mg of natural lycopene (isolated from tomatoes) in 10 ml of ethanol-free chloroform 9 mg N,N′-dichloro-urea were added. A darkening of the colour was observed. After 11 to 12 minutes the solution was diluted with 100 ml of petroleum ether, chromatographed on a MgO column (4×15 cm) and developed with petroleum ether containing 3% acetone. The following chromatogram was obtained (from top to bottom):

				λ *max. mμ (in hexane)*
	1 cm	orange	degradation products	
A	0.8 cm	red-violet	bisdehydro-lycopene (III)	540, 505, 476
	1 cm	interzone		

---

[5] G. Garmakar and L. Zechmeister, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 55 (1955).

[6] W. V. Bush and L. Zechmeister, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 2991 (1958).

[7] R. Entschel and P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, **41**, 983 (1958).

[8] R. Ruegg, U. Schwieter, G. Ryser, P. Schudel and O. Isler, *Helv. Chim. Acta*, **44**, 994 (1961).

[9] H. H. Strain, M. R. Thomas and J. J. Katz, *J. org. Chem.* **26**, 5061 (1961).

B	1.2 cm	pink-orange	lycopene (I)	505, 475, 445
	0.5 cm	interzone		
	4 cm	yellow-orange	unidentified	475, 448

From zone A, after repeated chromatograms, the pigment was crystallized from ether; yield 6.5 mg red-violet crystals. According to the position in the column, colour, absorption maxima and epiphasic behaviour (as against 95 % methanol-hexane), the pigment proved to be 3,4,3′,4′-bisdehydro-lycopene. From zone B, 7 mg unreacted lycopene was recovered.

2. ACTION OF N,N′-DICHLORO-UREA ON δ-CAROTENE

Natural δ-carotene, m.p. 165–170°, (crystallized from ether) isolated from a tomato variety, was used. To a solution of 30 mg δ-carotene in 15 ml of ethanol-free chloroform 5.3 mg of N,N′-dichloro-urea (molar ratio 2 : 1) was added. The solution, deeper in colour than before treatment, was kept for 11 minutes and diluted with 100 ml petroleum-ether. The pigments were chromatographed and developed under the same conditions as the above ones used for lycopene. The following chromatogram was obtained (from top to bottom, 4 × 20 cm):

				λ max. mμ (in hexane)
	1 cm	red-orange	degradation-product	
A	2 cm	pink-red	3′,4′-dehydro-δ-carotene (VI)	515, 480, 453
	1 cm	interzone		
B	3.5 cm	orange	δ-carotene (IV)	488, 456, 427
	3 cm	yellow	unidentified	464, 435

From zone A, 8.3 mg 3′,4′-dehydro-δ-carotene (VI) with m.p. 172–177° were obtained; whereas from zone B, 8 mg δ-carotene were recovered.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 897—902 (1965)

THIAZOLE. XIII*

HERSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON 2-HALOGEN-4-HALOMETHYL-THIAZOLEN

ALEXANDRU SILBERG und ADRIANA URSU

Aus dem Organischen Laboratorium der Chemischen
Fakultät der Universität Babeş-Bolyai Cluj

Eingegangen am 1. Dezember 1964

Durch Diazotierung des 2-Amino-4-chlormethyl-thiazols nach der Ganapathischen Methode erhält man 2-Chlor-, 2-Brom-, bzw. 2-Jod-4-chlormethyl-thiazole. Diese Verbindungen wurden nach dem Sommeletschen Verfahren in die entsprechenden Aldehyde übergeführt und diese unter dem Einfluß von Alkalien der Disproportionierung in Säure und Alkohol ausgesetzt.

In folgender Versuchsreihe haben wir die Herstellung von 2-Halogen-4-chlormethyl-thiazolen und von in der 2-Stellung Halogen-thiazol-4-aldehyden verfolgt zwecks einer bequemen Synthese von neuen Serien von Thiazolderivaten, die ein Halogenatom [1] und eine Methylgruppe [2] enthalten, da, wie bekannt, diese Gruppierungen den bakteriostatischen Effekt eines Stoffes erhöhen.

Wir haben versucht in dieser Weise das 2-X-4-chlormethyl-thiazol (X = Cl, Br, J) durch Diazotierung von 2-Amino-4-chlormethyl-thiazol (I) und die Substitution der Aminogruppe mit Halogen darzustellen.

---

[*] XII. Mitteilung, Al. Silberg, A. Benkö und I. A. Panczel, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 617 (1965).

[1] Al. Silberg und D. Tefas, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **1951**, 239; **1952**, 1; T. Turcu, *Bul. Şti. Acad. R.P.R.*, Cluj, **1951**, 243.

[2] C. V. Gheorghiu, L. Stoicescu-Crivetz, C. Budeanu, E. Budeanu, M. Alexa-Petrovan, L. Măndăşescu, N. Constantinescu, A. Toma und Gr. Stavri, *Bul. Şti. Acad. R.P.R.*, **1954**, 277.

Zu diesem Zweck wurde die Methode von Ganapathi,[3] von Roussel-Metzger[4] verändert verwendet. Die Diazotierung nach Gattermann[5] oder nach Hodgson-Walker[6] hat keine befriedigenden Ergebnisse gezeitigt, die Ausbeuten waren unter 10%. Dagegen erhöht sich die Ausbeute durch die Diazotierung in H_3PO_4 ($d = 1{,}74$) bis 20–35%.

Die 2-Halogen-4-chlormethyl-thiazole (IIa, b, c) sind sehr reaktionsfähige Verbindungen mit stark entzündlicher Wirkung auf Haut und Augen (besonders das 2-Chlor-4-chlormethyl-thiazol); sie sollen sofort verarbeitet werden, da sie sich durch längeres Stehen zersetzen. *Das 2-Jod-4-chlormethyl-thiazol ist das zersetzlichste.*

Alle diese Halogenderivate wurden durch die Sommeletsche Reaktion in die entsprechenden Aldehyden verwandelt, indem man dasselbe Verfahren wie S. J. Angyal und Mitarb.[7] verwendete. Die erhaltenen Aldehyde wurden als 2,4-Dinitrophenylhydrazone charakterisiert.

Nach Angyal[8] können die Aldehydgruppen nicht in die heterocyclischen Verbindungen mit einem Stickstoffatom in α oder γ zum Schwefel eingeführt werden; nur das 2-Phenyl-4-formyl-thiazol bildet eine Ausnahme.

In der gegenwärtigen Arbeit ist die Erhaltungsweise von anderen drei Aldehyden (IIIa, b, c) beschrieben. Auch diese sind keine einzelnen Beispiele von Aldehyden solcher Art, da man auch andere 2- bzw. 4-Formyl-thiazole[9, 10, 11] kennt.

Die von uns erhaltenen Aldehyde sind kristallisierbare Verbindungen, sie lassen sich durch Sublimation oder Umkristallisation gut rein darstellen. Die Reaktivität und Zersetzlichkeit nimmt in folgender Reihe zu

$$\text{IIIa} < \text{IIIb} < \text{IIIc}$$

Die teilweise Zersetzung der Verbindung IIIc bei Sublimation läßt sich beobachten durch die Entwicklung von Jod und Herabsetzung des Schmelzpunktes. So ist der Schmelzpunkt der nicht sublimierten Verbindung IIIc 147–148°, nach Sublimation aber fällt er auf 144–145°. Dagegen sind im Falle der anderen Halogenderivate die Schmelzpunkte, die man nach Sublimationsreinigung erhält bedeutend höher als die, die man nach zweimaliger Umkristallisation findet

---

[3] K. Ganapathi und A. Venkataraman, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **22 A**, 362; *Chem. Abstr.*, **40**, 4059 [8] (1946).

[4] P. Roussel und J. Metzger, *Bull. Soc. chim. France*, **1962**, 2075.

[5] L. Gattermann, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **23**, 1218 (1890).

[6] H. H. Hodgson und J. Walker, *J. Chem. Soc.*, **1933**, 1620.

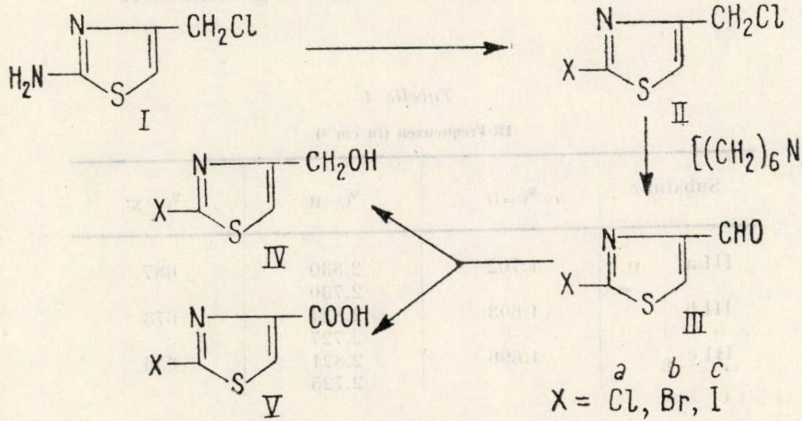
[7] S. J. Angyal, G. B. Barlin und P. C. Wailes, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1740.

[8] S. J. Angyal, „Organicheskje reaktsii", 8. Bd., 1. Ausg., Izd. Inostran. Lit., Moskau, 1957, S. 263.

[9] Al. Silberg, I. Simiti und H. Mantsch, *Chem. Ber.*, **94**, 2887 (1961).

[10] Al. Silberg, Z. Frenkel und L. Cormoş, *Chem. Ber.*, **96**, 2992 (1963).

[11] Al. Silberg, A. Benkő und G. Csávássy, *Chem. Ber.*, **97**, 1684 (1964).



Insofern die chemischen Eigenschaften unserer Thiazolderivate bisher nicht beschrieben wurden, schien es uns interessant, ihr chemisches Verhalten mit jener des Benzaldehydes zu vergleichen.

2-Chlor-4-formyl-thiazol (IIIa) und 2-Brom-4-formyl-thiazol (IIIb) werden unter der Wirkung von verd. KOH in kurzer Zeit in entsprechende Alkohole (IV) und Säuren (V) disproportioniert. Man erhält auf diese Weise auf einem neuen Wege die schon bekannte 2-Chlor-4-thiazolcarboxysäure.[12] In beiden Fällen beobachtete man eine teilweise Zersetzung des Thiazolrings, durch die Entwicklung des H_2S aus der wäßrigen Lösung, die nach der Extraktion des Thiazolalkohols zurückbleibt.

Im Falle des 2-Jod-4-formyl-thiazols ist diese Entwicklung sehr heftig; der Thiazolring wird völlig gespalten, so daß es ganz unmöglich ist 2-Jod-thiazolcarboxysäure zu isolieren.

In unseren künftigen Forschungen wird das Verhalten der Verbindung IIIc und andere Eigenschaften der 2-Halogen-thiazol-aldehyde studiert werden.

Das IR-Spektrum bestätigt die Ergebnisse der chemischen Analyse und das Verhalten der 2-Halogen-thiazol-aldehyde. Dementsprechend zeigt ihr IR-Spektrum eine sehr starke Bande (Abb. 1) um 1 695 cm^{-1}, welche einer Aldehydgruppe in unmittelbarer Bindung mit einem Arylring entspricht.[13,14] Auch gibt es je zwei Banden um Wellenlängen von 2 825 cm^{-1} und 2 727 cm^{-1}, die dem $-CH$ des Aldehyds gehören.

---

[12] H. Erlenmeyer, P. Buchmann und H. Schenkel, *Helv. Chim. Acta*, **27**, 1432 (1944).

[13] L. J. Bellamy, „Infrakrasnye spectry molekul", 1. Ausg., Izd. Inostran. Lit., Moskau, 1957, S. 159, 379.

[14] R. J. Norman und C. Sandorfi, „Technique of Organic Chemistry", 9. Bd., 1. Ausg., Interscience Publishers, Inc., New-York, Interscience Publishers Ltd. London, 1956, S. 413, 443.

Die C—X-Bindungen lassen sich im kurzwelligen Bereich zwischen 700—600 cm^{-1} erkennen.

Die genauen Angaben sind in Tabelle 1 geschildert.

Tabelle 1

IR-Frequenzen (in cm^{-1})

Substanz	$\nu_{C=O}$	ν_{C-H}	ν_{C-X}
III a	1.702	2.830 2.730	687
III b	1.693	2.824 2.727	673
III c	1.696	2.821 2.725	656

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-Chlor-4-chlormethyl-thiazol (*IIa*). In einem Dreihals-Sulfonier-kolben, der mit starkem Rührer, Tropftrichter, der bis zum Boden des Kolbens reicht und Thermometer beschickt ist, werden 8 g (53,8 mMol) 2-Amino-4-chlormethyl-thiazol (I) in 26,6 ml 80 %igem H_3PO_4 (d=1,74) eingetragen. Dazu läßt man 12 ml 67 %ige HNO_3 aus dem Tropftrichter fließen. Die Temperatur soll auf —5° beibehalten werden. Eine Portion von Amin wird gefällt. Da setzt man eine Lösung von 4,5g $NaNO_2$ in 5 ml Wasser zu, indem getrachtet wird, daß die Temperatur unter —8° bleibt. Nachdem die Zugabe des Nitrits beendet ist, rührt man das Reaktionsgemisch noch eine Stunde um.

In einem Dreihalskolben mit einer Lösung von 13,3 g (83,3 mMol) $CuSO_4$ in 40 ml Wasser und der mit einem Rührer verbunden ist, setzt man gleichzeitig die Diazoniumsalzlösung und eine gesättigte wäßrige Lösung von 10,43 g (139,9 mMol) KCl zu. Die Temperatur soll unter 0° behalten werden. Eine starke Entwicklung von Stickstoff findet statt. Nachdem die Gasentwicklung beendet ist, neutralisiert man die Lösung mit K_2CO_3 bis zum pH = 7 und destilliert mit Wasserdampf. Das Halogenderivat (IIa), das mit Wasserdampf überdestilliert ist, wird mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit $CaCl_2$ der ätherischen Lösung und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum, bleibt ein gelbes Öl mit einem charakteristischen stechenden Geruch. Sdp. 82 %10 mm. Ausbeute 3,1 g (34,06 %).

$C_4H_3NSCl_2$ (168,0) *Ber.* : N 8,27
Gef. : N 7,90

Die anderen Halogenderivate werden in ähnlicher Weise dargestellt (Tabelle 2).

Tabelle 2

2-X-4-chlormethyl-thiazole (IIa, b, c)

Substanz	Sdp.	Ausb. %	Summenformel (Mol.-Gew.)		N	
					Ber.	Gef.
II a	82°/10 mm	34,06	$C_4H_3NSCl_2$	(168,0)	8,27	7,90
II b	118–20°/16 mm	34,94	$C_4H_3HSClBr$	(212,5)	6,60	6,94
II c	64°/20 mm (zers.)	20,76	C_4H_3NSClJ	(259,5)	5,39	7,18

2-Chlor-4-formyl-thiazol (*IIIa*). Ein Gemisch von 1,5 g IIa und 2 g Urotropin wird 50–55 Min. lang mit 20 ml 50%igem AcOH gekocht. Nach dem Erkalten gießt man die Lösung in etwa 100 ml Wasser und extrahiert mit Äther. Die ätherische Lösung wird mit $CaCl_2$ getrocknet. Nach dem Abdunsten von Äther, fällt die Verbindung IIIa, als schwach gelbliche Substanz mit Schmp. 98° aus. Nach Umkristallisierung aus Alkohol oder einer Sublimationsreinigung schmilzt das Produkt bei 104–105°. Ausbeute 0,359 g (27,21%).

C_4H_2NOSCl (147,6) *Ber.* : N 9,49
Gef. : N 9,53

Die Verbindungen aus Tabelle 3 waren in derselben Weise dargestellt. Auch ihre Reindarstellung erfolgte gleichartig.

Tabelle 3

2-X-4-formyl-thiazole (IIIa, b, c)

III	X	Schmp. nach Umkrist.	Schmp. nach Sublim.	Summenformel (Mol.-Gew.)		N	
						Ber.	Gef.
a	Cl	101–2°a)	104–5°	C_4H_2NOSCl	(147,6)	9,49	9,53
b	Br	126° a)	131–2°	C_4H_2NOSBr	(192,0)	7,29	7,27
c	J	147–8°a)	144–5°	C_4H_2NOSJ	(239,0)	5,85	5,74
2,2-Dinitrophenylhydrazone							
a		188°a)	–	$C_{10}H_6N_5O_4SCl$	(327,7)	21,37	21,33
b		238°a)	–	$C_{10}H_6N_5O_4SBr$	(372,2)	18,81	18,73
c		210–11°a)	–	$C_{10}H_6N_5O_4SJ$	(419,2)	16,71	16,39

Umkristallisiert aus: a) Äthanol

2-Chlor-4-hydroxymethyl-thiazol (*IVa*) *und 2-Chlor-4-carboxy-thiazol* (*Va*). 0,25 g IIa läßt man mit einer Lösung von 0,25 KOH in 5 ml Wasser bei Zimmertemperatur reagieren. Das Auflösen von Aldehyd erfolgt bald (1–$1^1/_2$ Std.), doch läßt man die Lösung bis zum nächsten Tag stehen. Man setzt wenig Wasser zu und äthert. Der Alkohol IVa bleibt in der ätherischen Lösung. Nach dem Verdunsten von Äther erhält man ein gelbes Öl mit Sdp. 46°/10 mm.

C_4H_4NOSCl (149,6) *Ber.* : N 9,36
Gef. : N 9,04

Die wäßrige Lösung die nach dem Ausäthern bleibt, wird filtriert und mit verd. HCl angesäuert. Va fällt aus, weißgelbliche Kristallmasse. Schmp. 214 – 15° und nach mehreren Umkristallisierungen aus wäßr. Alkohol Schmp. 220° [12].

$C_4H_2NO_2SCl$ (163,6) *Ber.* : N 8,56
Gef. : N 8,47

Nach dieser Vorschrift wurden auch die übrigen Aldehyde disproportioniert (Tabelle 4).

Tabelle 4

2-X-4-hydroxymethyl-thiazole (IVa, b) und 2-X-4-carboxy-thiazole (Va, b)

Verbindung		Sdp.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)		N Ber.	N Gef.
Alkohole IV							
a	2-Cl	46°/10 mm	–	C_4H_4NOSCl	(149,60)	9,36	9,04
b	2-Br	56°/10 mm	–	C_4H_4NOSBr	(194,1)	7,21	6,98
2-X-4-benzoxymethyl-thiazole							
a		–	68 – 9° a)	$C_{11}H_8NO_2SCl$	(253,7)	5,52	5,30
b		–	81° a)	$C_{11}H_8NO_2SBr$	(298,2)	4,69	4,66
Säuren V							
a		–	220° a)	$C_4H_2NO_2SCl$	(163,6)	8,56	8,47
b		–	224° a)	$C_4H_2NO_2SBr$	(208,0)	6,73	6,79

Umkristallisiert aus: a) Äthanol

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 903–911 (1965)

L'UTILISATION DES MEMBRANES POUR DÉTERMINER LE POINT D'ÉQUIVALENCE. I

LA MEMBRANE DE PAPIER PARCHEMIN IMPRÉGNÉ DE $BaSO_4$ POUR TITRER PAR NEUTRALISATION LES ACIDES ET LES BASES FORTES

CANDIN LITEANU et MARIA MIOŞCU

Faculté de Chimie de l'Université « Babeş-Bolyai », Cluj

Reçu le 28 décembre 1964

La membrane formée de papier parchemin imprégné de sulfate de baryum perméable aux ions H^+ et OH^- est utilisée comme électrode indicatrice pour les titrages par neutralisation. On a couplé l'électrode ainsi formée dont le potentiel dépend du pH de la solution extérieure d'après la relation : $E = K - k\text{pH}$ avec l'électrode saturée de calomel, comme électrode de référence. A l'aide de cette électrode indicatrice, on a étudié le titrage par NaOH de quelques acides forts (tels H_2SO_4, HCl, $HClO_4$ et $C_6H_5SO_3H$) et de quelques bases fortes (telles NaOH, KOH et $[(CH_3)_4N]OH$) par H_2SO_4. Pour tous les cas, à l'exception du titrage de H_2SO_4, il est nécessaire d'ajouter Na_2SO_4 à la solution à titrer. Toutes les courbes de titrage obtenues ont été linéarisées et, étant asymétriques, on a calculé aussi bien le coefficient réel de l'asymétrie que la différence $V_e - V_i$.

INTRODUCTION

Les membranes semi-perméables appellent depuis quelque temps l'attention particulière des chercheurs par l'importance qu'elles ont acquise dans la technique et la biologie. En chimie analytique, elles ont eu jusqu'à présent un emploi restreint, bien que leur utilisation dans ce domaine ouvre de larges perspectives.

En principe, on peut préparer des membranes dont le potentiel dépend de l'activité de n'importe quel ion, d'où la possibilité du titrage sélectif de chaque ion à part. Mais, pour le moment, au point de vue pratique, ces possibilités sont assez limitées.

Dans la littérature de spécialité, plusieurs auteurs ont déjà décrit les types les plus variés de membranes. Elles varient autant au point de vue de la nature de la substance constituant la membrane proprement dite et dans ce sens on peut procéder à une première classification en membranes inorganiques et organiques, qu'au point de vue du support soutenant la membrane, qui, à son tour, peut être formé des matériaux les plus variés. Signalons qu'il y a des membranes qui n'exigent pas ce squelette d'appui.

Parmi les membranes inorganiques à support, celle qui a particulièrement attiré notre attention, c'est la membrane de sulfate de baryum-cellophane dont les propriétés électrochimiques sont décrites dans la littérature. [1-4]

On admet, en général, que le pontentiel de membrane est produit par l'équilibre Donnan, c'est-à-dire grâce à l'activité différente de l'ion pour lequel celle-ci est perméable sur les deux côtés de la membrane.

Dans le cas simple d'un ion monovalent, l'expression du potentiel, selon Nernst, est la suivante :

$$E_m = -\frac{RT}{z_+ F}\ln\frac{a''_+}{a'_+}\ \text{(cation)}; \qquad (1)$$

$$E_m = +\frac{RT}{z_- F}\ln\frac{a''}{a'}\ \text{(anion)}. \qquad (2)$$

Pour le cas particulier où la membrane est sélective à l'égard de l'ion d'hydrogène, l'expression du potentiel est la suivante :

$$E_m = \frac{RT}{F}\ln\frac{(a^+_{\mathrm{H}})_i}{(a^+_{\mathrm{H}})_e} \qquad (3)$$

qu'on peut écrire aussi de cette manière :

$$E_m = 2{,}3\,\frac{RT}{F}(pH_i - \mathrm{pH}_e), \qquad (4)$$

où le pH_i est le pH de la solution interne, tandis que le pH_e est le pH de la solution externe.

Si la membrane est perméable aussi envers les ions de OH^-, par un développement analogue à celui que nous venons de mentionner, on arrive à l'expression suivante du potentiel de la membrane :

$$E_m = 2{,}3\,\frac{RT}{F}(\mathrm{pOH}_e - \mathrm{pOH}_i). \qquad (4')$$

Il résulte de l'analyse des formules (4) et (4′) que toute membrane perméable aux ions d'hydrogène et d'oxhydryle peut être utilisée pour le titrage potentiométrique acido-basique.

---

[1] P. Hirsch-Ayalon, *Rec. Trav. Chim.*, **75**, 1065 (1956).
[2] P. Hirsch-Ayalon, *Rec. Trav. Chim.*, **79**, 382 (1960).
[3] P. Hirsch-Ayalon, *Rec. Trav., Chim.*, **80**, 365 (1961).
[4] P. Hirsch-Ayalon, *Rec. Trav. Chim.*, **80**, 376 (1961).

En développant la formule (4), on peut l'écrire de la manière suivante :

$$E_m = 2{,}3\,\frac{RT}{F}\,\mathrm{pH}_i - 2{,}3\,\frac{RT}{F}\,\mathrm{pH}_e .$$

Si pH_i est constant et si la température T l'est de même :

$$E = K - k\,\mathrm{pH}_e ,$$

c'est-à-dire que le potentiel de la membrane est proportionnel à pH_e.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans les paragraphes suivants, on étudie le comportement de la membrane de papier-parchemin imprégnée de $BaSO_4$ qui, selon les données de la littérature,[1-4] est perméable aux ions de H^+ et d'OH^-, et imperméable aux ions de SO_4^{2-} et de Ba^{2+}.

On prépare cette membrane d'une façon très simple. A l'extrémité d'un tube de verre au diamètre d'environ 2 cm, on applique un morceau de cellophane, de papier parchemin, de vessie de bœuf ou de gow-gut. Nous avons employé du papier parchemin, parce que le cellophane dont nous disposions était trop mince.

Ce « récipient à membrane » est introduit dans un verre de 250 ml. La membrane se forme en introduisant de manière concomitante dans le récipient-membrane le liquide interne, c'est-à-dire le $Ba(OH)_2$, 0,05 *n*, et, dans le verre, le liquide externe, c'est-à-dire le H_2SO_4, 0,05 *n*. A l'aide de deux électrodes de calomel introduites dans la solution interne et externe, on peut mesurer le potentiel de membrane, en déterminant la force électromotrice de la chaîne suivante : (+) électrode de calomel/solution interne — membrane — solution externe/électrode de calomel (−).

Le contact du liquide interne avec l'électrode de calomel est réalisé au moyen d'un tube latéral (fig. 1).

Les potentiels de membrane ont été mesurés à l'aide d'un montage par opposition, comme instrument de zéro étant employé un galvanomètre à miroir (Multiflex), ayant une sensibilité approximative de 4.10^{-9} A/mm et une résistance intérieure d'environ 1500 ohms.

Dès que le support, c'est-à-dire le papier parchemin, entre en contact avec les deux solutions, la membrane formée présente déjà un certain potentiel qui augmente avec le temps, et arrive dans un intervalle d'environ 24 heures à une valeur constante, qui, à quelques petites fluctuations près, se maintient longtemps.

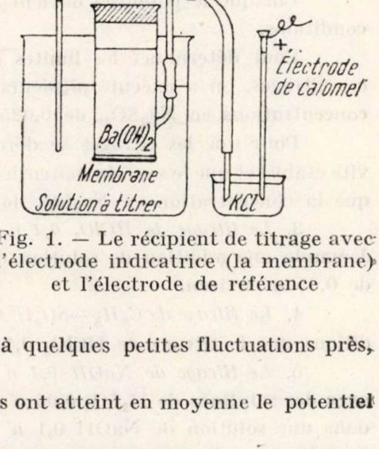


Fig. 1. — Le récipient de titrage avec l'électrode indicatrice (la membrane) et l'électrode de référence

Les meilleures membranes que nous ayons préparées ont atteint en moyenne le potentiel de 600 mV.

Lorsqu'on arrive à un potentiel constant, on retire le récipient-membrane de la solution (externe) de H_2SO_4 0,05 *n*, on lave la membrane avec de l'eau distillée et on l'introduit dans la solution qui va être titrée, la solution interne restant la même ($Ba(OH)_2$).

On attend de nouveau jusqu'à ce que le potentiel soit rétabli, ensuite on procède au titrage.

Pendant le titrage, on agite la solution externe.

Préparée de cette manière, la membrane a été utilisée aux titrages suivants : H_2SO_4, HCl, $HClO_4$, $C_2H_5-SO_3H$ avec NaOH et NaOH, KOH, $[(CH_3)_4N]OH$ avec H_2SO_4.

1. *Le titrage de H_2SO_4 0,1 n par NaOH 0,1 n* a lieu dans des conditions excellentes fournissant des résultats parfaitement reproduisibles.

Pendant le titrage, le potentiel diminue à mesure que l'on ajoute du réactif, tandis qu'au point d'équivalence, on signale un saut de potentiel considérable.

Les potentiels deviennent stables à un intervalle maximum de 3 minutes, après chaque addition de réactif, et leur valeur atteint à la fin du titrage 50 mV environ.

Après le titrage, on retire le récipient membrane de la solution titrée, on lave soigneusement la membrane avec de l'eau distillée et on l'introduit de nouveau dans H_2SO_4 0,05 *n*. Au bout de quelques heures elle recouvrera son potentiel initial, étant propre à à un nouveau titrage.

Le titrage de H_2SO_4 0,01 *n* par NaOH 0,01 *n* se déroule également en bonnes conditions.

En employant des concentrations plus faibles, le titrage n'est pas recomandable ; dans ce cas, les potentiels deviennent difficilement stables.

2. *Le titrage de HCl 0,1 n par NaOH 0,1 n.* On a constaté que le potentiel de la membrane introduite dans une solution de HCl 0,1 *n*, baisse peu à peu sans aucune addition de réactif, ce qui relève probablement du fait que la membrane est perméable non seulement aux ions H^+, mais qu'elle est aussi partiellement perméable aux ions Cl^-. Pour maintenir le potentiel, la présence de l'anion SO_4^{2-} dans le liquide externe est absolument nécessaire. De cette manière les ions H^+ sont en équilibre aussi avec l'anion pour lequel la membrane n'est pas perméable et leur passage par la membrane est empêché. Pratiquement, on obtient cela par addition de Na_2SO_4 à la solution de HCl 0,1 *n*. Même dans ce cas, on signale une diminution du potentiel initial due surtout à l'influence négative de l'ion Cl^- sur le potentiel de la membrane.[1]

Lorsque le potentiel devient stable, on peut procéder au titrage, qui a lieu en bonnes conditions.

Pour déterminer les limites de la concentration en Na_2SO_4 nécessaires pour effectuer ces titrages, on a exécuté plusieurs titrages de HCl 0,1 *n* avec NaOH 0,1 *n* pour différentes concentrations en Na_2SO_4, de 0,025 *n* à 0,5 *n*.

Pour que les titrages se déroulent en bonnes conditions (pour que les potentiels soient vite établis et que le saut du potentiel à l'équivalence soit suffisamment grand), on a constaté que la concentration en Na_2SO_4 doit être de 0,05 *n* à 0,5 *n*.

3. *Le titrage de $HClO_4$ 0,1 n par NaOH 0,1 n.* Il se déroule en bonnes conditions et demande une addition de solution de Na_2SO_4 de façon que la concentration de celui-ci soit de 0,05 *n* environ.

4. *Le titrage de $C_6H_5-SO_3H$ 0,1 n par NaOH 0,1 n*, est effectué dans les mêmes conditions que le titrage de $HClO_4$ 0,1 *n*.

5. *Le titrage de NaOH 0,1 n* par *H_2SO_4 0,1 n.* Si l'on introduit une membrane formée avec des solutions de H_2SO_4 0,05 *n* et de $Ba(OH)_2$ 0,05 *n*, et arrivée à un potentiel constant, dans une solution de NaOH 0,1 *n* — le potentiel de la membrane tombe brusquement jusqu'à une très petite valeur correspondant au potentiel de jonction. Même si l'on ajoute du H_2SO_4 0,1 *n*, sa valeur n'augmente que très peu et, au point d'équivalence, on ne constate aucun saut.

Le titrage ne peut être effectué qu'en présence de Na_2SO_4 à une concentration approximative de 0,05 *n*.

Probablement qu'en présence de NaOH , le précipité de $BaSO_4$ se trouvant dans les pores de la membrane devient partiellement soluble, en même temps que la membrane perd ses propriétés électrodiques. Après l'addition de la quantité équivalente de H_2SO_4, le potentiel augmente lentement et très peu, ce qui prouve le rétablissement partiel de la membrane. La présence initiale de Na_2SO_4 en grande concentration amène le rétablissement rapide du précipité de $BaSO_4$ dans les pores de la membrane, à mesure que celle-ci recouvre intégralement ses propriétés électrodiques.

Pour le titrage des acides, le Na_2SO_4 empêche, non seulement la diffusion des ions H^+ à travers la membrane, mais encore la solubilisation du précipité de $BaSO_4$ dans les pores de la membrane.

Dans ces conditions, le titrage se déroule très bien. Au fur et à mesure que l'on ajoute du réactif, notamment du H_2SO_4 0,1 *n*, le potentiel croît peu à peu, et, au point d'équivalence, l'on constate un grand saut de potentiel.

6. *Le titrage de KOH 0,1 n par* H_2SO_4 *0,1 n* se déroule bien en observant les mêmes conditions que pour NaOH 0,1 *n*.

7. *Le titrage de* $[(CH_3)_4N]OH$ *0,2 n par* H_2SO_4 *0,1 n*. Ce titrage donne de bons résultats et découle dans les mêmes conditions que pour le NaOH 0,1 *n* et KOH 0,1 *n*.

On a essayé aussi le titrage de $Ca(OH)_2$ 0,1 *n*, mais les résultats obtenus n'ont pas été satisfaisants (la détermination des potentiels se fait avec difficulté et le saut du potentiel à l'équivalence est petit).

Dans tous les cas mentionnés, après l'exécution du titrage, on doit laver la membrane et la réintroduire dans la solution de H_2SO_4 0,05 *n* pour atteindre le potentiel maximum et pour qu'elle soit préparée en vue de nouveaux titrages.

Une membrane peut être utilisée, en moyenne, pendant un mois.

RÉSULTATS

Les données des titrages mentionnés figurent dans la tableau nº 1 et elles sont représentées graphiquement dans les figures 2 et 3.

Tableau 1

Les résultats des titrages effectués avec la membrane de papier parchemin imprégné de $BaSO_4$

Nº 1	Le titrage 2	V_i 3	V_i 4	u 5	y_i 6	$V_e - V_i$ 7
1	H_2SO_4 0,1 *n* + NaOH 0,1 *n*	15,72	15,81	2,13	−49,5	0,080
2	HCl 0,1 *n* + Na_2SO_4 0,1 *n* + NaOH 0,1 *n*	14,70	14,79	2,04	−23,9	0,032
3	$HClO_4$ 0,1 *n* + Na_2SO_4 0,1 *n* + NaOH 0,1 *n*	16,23	16,42	1,52	−11,7	0,011
4	$C_6H_5-SO_3H$ 0,1 *n* + Na_2SO_4 0,1 *n* + NaOH 0,1 *n*	10,28	10,54	1,45	−94,3	0,049
5	NaOH 0,1 *n* + Na_2SO_4 0,1 *n* + H_2SO_4 0,1 *n*	27,50	28,23	3,04	47,3	0,470
6	KOH 0,1 *n* + Na_2SO_4 0,1 *n* + H_2SO_4 0,1 *n*	25,90	26,04	1,67	24,2	0,030
7	$[(CH_3)_4N]$ OH 0,1 *n* + Na_2SO_4 0,1 *n* + H_2SO_4 0,1 *n*	21,71	21,76	1,50	71,4	0,149

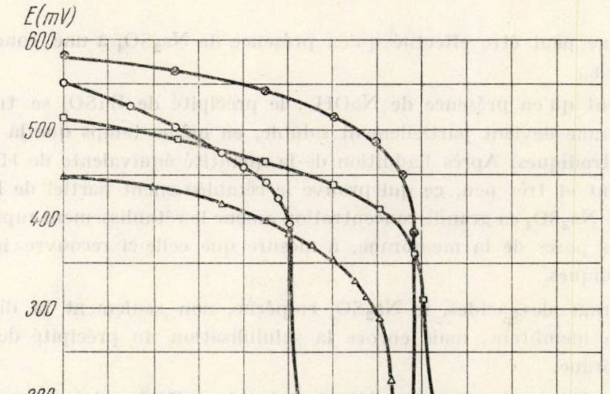


Fig. 2. Les courbes de titrage des acides forts par NaOH 0,1 n

⊗ H_2SO_4 0,1 n + NaOH 0,1 n
△ HCl 0,1 n + Na_2SO_4 0,1 n + NaOH 0,1 n
□ $HClO_4$ 0,1 n + Na_2SO_4 0,1 n + NaOH 0,1 n
○ $C_6H_5-SO_3H$ 0,1 n + Na_2SO_4 0,1 n + NaOH 0,1 n

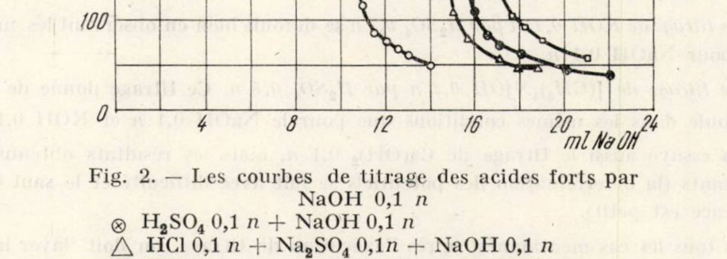


Fig. 3. — Les courbes de titrage des bases fortes par H_2SO_4 0,1 n

⊗ NaOH 0,1n + Na_2SO_4 0,1 n + H_2SO_4 0,1 n
△ KOH 0,1 n + Na_2SO_4 0,1 n + H_2SO_4 0,1 n
● $[(CH_3)_4N]$ OH 0,2 n + Na_2SO_4 0,1 n + H_2SO_4 0,1 n

Le volume d'inflexion V_i, consigné dans la colonne nº 3, est calculé selon la méthode d'interpolation de Hahn-Weiller[5] et, pour caractériser la courbe de titrage dans son ensemble, on a employé la méthode statistique C. Liteanu et D. Cörmös, notamment la méthode qui emploie le procédé analytique et celui des plus petits carrés.[6-7]

Dans ce but, au début, la courbe de titrage logarithmique, à point d'inflexion (coordonnées $E-V$) a été transformée en courbe linéaire avec un point d'intersection (coordonnées $\frac{\Delta V}{\Delta E} - V$).

Une fois la courbe linéarisée (devenue linéaire) et après l'exclusion des points qui dévient trop de la droite, on a calculé les coefficients A_0 et A_1 notamment A_0' et A_1' des équations des deux droites intersectées : $y = A_0 + A_1 x$ et $y' = A_0' + A_1' x$ moyennant les formules connues de la statistique de la ligne droite.[8]

$$A_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_1} x^2 \sum_{i=1}^{n_1} y - \sum_{i=1}^{n_1} x \sum_{i=1}^{n_1} xy}{n_1 \sum_{i=1}^{n_1} x^2 - \left(\sum_{i=1}^{n_1} x\right)^2};$$

$$A_1 = \frac{n_1 \sum_{i=1}^{n_1} xy - \sum_{i=1}^{n_1} x \sum_{i=1}^{n_1} y}{n_1 \sum_{i=1}^{n_1} x^2 - \left(\sum_{i=1}^{n_1} x\right)^2}; \quad (5)\ (6)$$

$$A_0' = \frac{\sum_{i=1}^{n_2} x'^2 \sum_{i=1}^{n_2} y' - \sum_{i=1}^{n_2} x' \sum_{i=1}^{n_2} x' y'}{n_2 \sum_{i=1}^{n_2} x'^2 - \left(\sum_{i=1}^{n_2} x'\right)^2};$$

$$A_0' = \frac{n_2 \sum_{i=1}^{n_2} x'y' - \sum_{i=1}^{n_2} x' \sum_{i=1}^{n_2} y'}{n_2 \sum_{i=1}^{n_2} x'^2 - \left(\sum_{i=1}^{n_2} x'\right)^2}. \quad (7)\ (8)$$

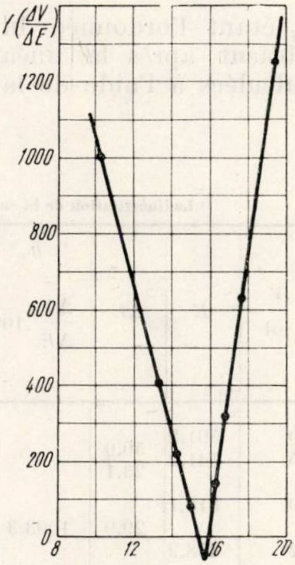


Fig. 4. — La linéarisation du titrage de H_2SO_4 0,1 *n* par NaOH 0,1 *n*

A l'aide des 4 coefficients A_0, A_1, A_0' et A_1', on a calculé ensuite analytiquement le volume d'inflexion, en posant la condition d'intersection :

$$A_0 + A_1 x = A_0' + A_1' x$$

---

[5] L. F. Hahn et G. Weiller, *Z. analyt. Chem.*, **69**, 417 (1926).

[6] C. Liteanu et D. Cörmös, *Talanta*, **7**, 25 (1960).

[7] C. Liteanu et D. Cörmös, *Talanta*, **7**, 32 (1960).

[8] B. B. Nalimov, Primenenie matematicheskoï statistiki pri analize vestchestva. Gosudarstvennoe izdatelistvo fiziko-matematicheskoi literatury, Moscou, 1960, p. 261.

$$V_i = x_i = \frac{A_0 - A_0'}{A_1' - A_1}.$$

Les résultats sont reportés dans la 4e colonne.

Ensuite, on a calculé le coefficient réel d'asymétrie u au moyen de la formule (9)

$$u = \frac{|A_1'|}{|A_1|}. \tag{9}$$

Pour le calcul du volume d'équivalence, on a employé la formule suivante[7]:

$$V_e - V_i = \frac{|y_i|\,(u-1)}{2A_1'}, \tag{10}$$

y_i étant l'ordonnée du point d'intersection des deux droites que l'on obtient après la linéarisation de la courbe logarithmique. Ses valeurs calculées à l'aide de la formule :

$$y_i = A_0 + A_1 V_i \tag{11}$$

Tableau 2

La linéarisation de la courbe potentiométrique du titrage de H_2SO_4 0,1 *n* par NaOH 0,1 *n*

V ml	E	ΔE	y $\frac{\Delta V}{\Delta E}.10^4$	$(\Delta V)^2$	$V_i - V$ $V - V_i$	$\frac{(\Delta V)^2}{2(V_i - V)}$; $\frac{(\Delta V)^2}{2(V - V_i)}$	x $V + \frac{(\Delta V)^2}{2(V_i - V)}$; $V - \frac{(\Delta V)^2}{2(V - V_i)}$
0	591,2						
		50,0					
5	541,2						
		23,1					
9	518,1						
		29,9	1003,3	9	6,725	0,6691	9,6691
12	488,2						
		48,9	408,9	4	3,725	0,5369	12,5369
14	439,3						
		46	217,3	1	1,725	0,2898	14,2898
15	393,3						
		60,2	83,0	0,25	0,725	0,1724	15,1724
15,5	333,1						
		216,4					
16	116,7						
		34,0	147,0	0,25	0,775	0,1612	16,3388
16,5	82,7						
		16,0	312,5	0,25	1,275	0,0980	16,9020
17	71,7						
		15,9	628,9	1	2,275	0,2197	17,7803
18	55,8						
		8,0	1250,0	4	4,275	0,4678	19,5322
20	47,8						

sont consignées dans la colonne 6.

Les valeurs de la différence $V_e - V_i$ figurent dans la colonne 7.

Dans la théorie générale du titrage potentiométrique, le fait est connu que le volume d'inflexion V_i que l'on détermine d'habitude est différent du volume d'équivalence V_e. La différence $V_e - V_i$ dépend du coefficient réel d'asymétrie u de la courbe de titrage.

Dans le tableau n° 2 et dans la figure 4, on représente la linéarisation d'un seul titrage, notamment celui de H_2SO_4 0,1 *n* par NaOH 0,1 *n*.

En considérant les données comprises dans le tableau 1, il résulte que tous les titrages étudiés et décrits sont asymétriques ; ce fait est dû probablement à une légère perméabilité aux ions existants dans la solution externe.

CONCLUSIONS

On a étudié le comportement de la membrane de papier parchemin imprégnée de $BaSO_4$ pour le titrage acido-basique, en établissant que la présence de l'ion SO_4^{2-} (sous forme de Na_2SO_4) est indispensable pour le titrage.

Les titrages étudiés ont été caractérisés en ce qui concerne l'exactitude et, à cette fin, on a déterminé leur coefficient réel d'asymétrie u de même que la différence entre le volume d'équivalence et celui d'inflexion.

Comparée à d'autres électrodes indicatrices utilisées couramment dans le titrage acido-basique (de quinhydrone, d'hydrogène et de verre), l'électrode membrane de papier parchemin imprégné de $BaSO_4$ présente les avantages suivants : elle est facile à préparer à partir de matériaux accessibles à tout laboratoire, on peut l'utiliser à plusieurs titrages et dans n'importe quel domaine de pH.

L'emploi de cette membrane au titrage potentiométrique acido-basique soulève toute une série de questions qui seront étudiées par la suite.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 913–916 (1965)

SPECTRES INFRAROUGES DES OXALATES COMPLEXES DE BÉRYLLIUM

C. DRĂGULESCU, P. TRIBUNESCU et I. MENESSY

Laboratoires de Chimie inorganique et analytique de la Faculté de Chimie Industrielle,
Institut Polytechnique de Timişoara

Reçu le 1er décembre 1964

On étudie les spectres infrarouges des combinaisons complexes : $Na_2[Be(C_2O_4)_2].H_2O$, $Na_2[Be(C_2O_4)_2]$, $K_2[Be(C_2O_4)_2]$ et $(NH_4)_2[Be(C_2O_4)_2]$. Des données obtenues, il résulte que les spectres infrarouges des oxalates complexes de béryllium présentent des bandes caractéristiques pour les oxalates complexes. La dépendance observée pour d'autres oxalates complexes, entre la position des bandes $\nu_{C=O}$ et ν_{C-O} et la stabilité des complexes respectifs n'est pas respectée dans le cas de ces oxalates complexes.

Dans des travaux antérieurs [1,2] nous avons étudié les équilibres complexants en solution, entre les ions $C_2O_4^{2-}$ et Be^{2+}, ainsi que la solubilité et le comportement thermogravimétrique des béryllium-oxalates $Na_2[Be(C_2O_4)_2]\cdot H_2O$, $K_2[Be(C_2O_4)_2]$ et $(NH_4)_2[Be(C_2O_4)_2]$.

L'existence à l'état solide de l'ion complexe $[Be(C_2O_4)_2]^{2-}$ a été prouvée par l'étude de la variation de la solubilité de $K_2[Be(C_2O_4)_2]$ en présence d'un excès de Be^{2+} et, par comparaison des spectres infrarouges des $Na_2C_2O_4$, $K_2[Be(C_2O_4)_2]$ et $(C_2H_5)_2(C_2O_4)_2$.[2]

La nature complexe de $K_2[Be(C_2O_4)_2]$ a été mentionnée dans une note sommaire [3] où l'on compare les bandes infrarouges de cette combinaison avec celles de $K_2C_2O_4$ et de $Be(OH)_2$ tout en montrant que la première combinaison forme d'autres bandes que les deux dernières.

Dans la présente note on expose l'étude qualitative des spectres infrarouges des combinaisons complexes : $Na_2[Be(C_2O_4)_2]$; $Na_2[Be(C_2O_4)_2].H_2O$, $K_2[Be(C_2O_4)_2]$ et $(NH_4)_2[Be(C_2O_4)_2]$.

Les spectres infrarouges ont été étudiés dans le domaine 400–2200 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre modèle UR10–Zeiss–Jena, en utilisant pour le domaine 400–700 cm^{-1} un prisme de KBr, et pour

---

[1] C. Drăgulescu, P. Tribunescu et I. Menessy, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Baza Cercetări Şti. Timişoara*, **9**, 197 (1962).

[2] C. Drăgulescu, P. Tribunescu et I. Menessy, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 407 (1965).

[3] L. Kodlitz et K. Bauer, *Z. Chem.*, **3**, 312 (1963).

le domaine 700—2200 cm^{-1} un prisme de NaCl. Les échantillons ont été étudiés sous forme de suspension dans le nujol, en utilisant une cuve de 0,02 mm. Les spectres obtenus sont représentés dans la figure 1.

Les spectres infrarouges de certains oxalates complexes avec des métaux bi- et trivalents ainsi que ceux de l'ion oxalique libre ont été étudiés en détail par Fujita et ses collaborateurs [4, 5] qui ont donné une interprétation complète des bandes de ces spectres. Les résultats que ces auteurs ont obtenus ont été encore utilisés pour l'interprétation des spectres infrarouges des oxalates complexes de zirconium. [6]

Les spectres infrarouges des oxalates complexes de béryllium présentent — comme il était à attendre—des ressemblances prononcées, tant dans la position que dans la forme des bandes, avec les spectres étudiés dans les travaux mentionnés.

Vu que les interprétations données par Fujita et ses collaborateurs sont essentielles pour les spectres des oxalates, nous utilisons ces données pour discuter les spectres infrarouges des combinaisons étudiées par nous.

En concordance avec la nature des vibrations caractéristiques des oxalates complexes, les bandes observées dans les spectres des oxalates complexes de béryllium peuvent être groupées selon le tableau 1.

Tableau 1

Combinaison	$\nu_{c=0}$	$\nu_{c-0} + \nu_{c-c}$	$\nu_{c-0} + \delta_{0-c=0}$	$\nu_{c-0} + \delta_{0-c=0}$	$\delta_{0-c=0} + \nu_{Me-0}$	$\nu_{Me-0} + \delta_{0-c=0} + \nu_{c-c} + \delta_{cycle}$
1	2	3	4	5	6	7
$K_2[Be(C_2O_4)_2]$	1730, 1700	1395, 1387	1 280	935	860, 826	635, 592, 485 627, 580
$(NH_4)_2[Be(C_2O_4)_2]$	1730, 1700	1410, 1390	1 270	933	860, 826	632, 575, 490
$Na_2[Be(C_2O_4)_2].H_2O$	1732, 1700	1402, 1390	1 282	935	860, 826	635, 588, 510 620, 570, 485
$Na_2[Be(C_2O_4)_2]$	1732, 1697	1410, 1385	1 295	935	860, 826	632, 575, 505 620, 487

A côté des bandes présentées dans le tableau 1, on trouve encore dans le spectre de $Na_2[Be(C_2O_4)_2]\cdot H_2O$ une bande à 1620 cm^{-1}, due à la vibration de déformation δ_{0-H} de l'eau de cristallisation.

On remarque en même temps la différence entre la forme de la bande du domaine 1400—1500 cm^{-1} dans le spectre de $(NH_4)_2[Be(C_2O_4)_2]$ et les bandes du même domaine des autres combinaisons. Nous supposons que ces dernières différences sont l'effet de la superposition des vibrations du groupement NH_4^+ sur les vibrations propres à l'édifice complexe.

---

[4] J. Fujita, K. Nakamoto et A. Martell, *J. Chem. Phys.*, **36**, 324 (1962).

[5] J. Fujita, K. Nakamoto et M. Kobayashi, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1014 (1957).

[6] I. I. Haritonov, G. S. Bocikarev et L. M. Zaitsev, *Zhur. neorg. Khim.*, **9**, 1369 (1964).

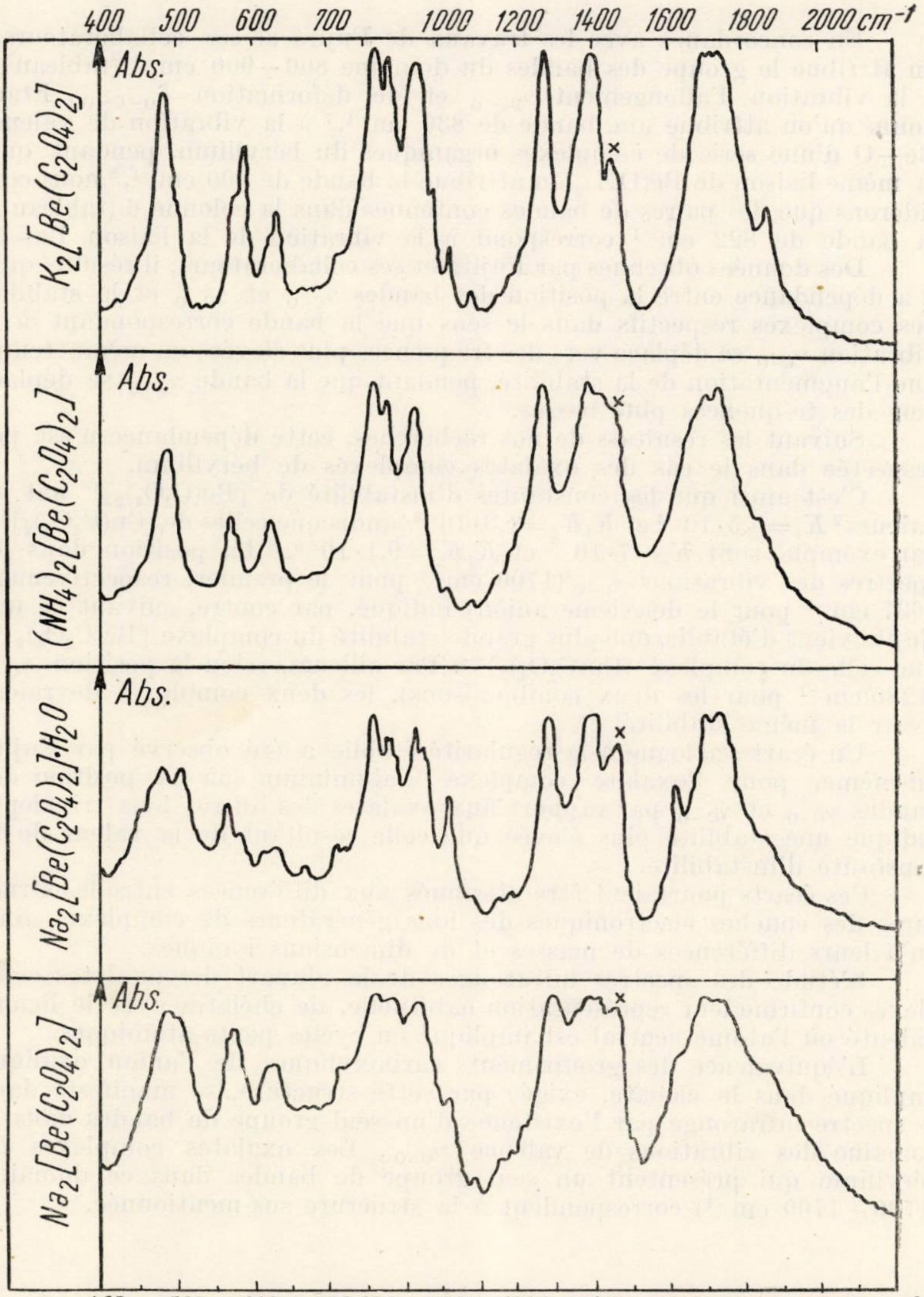


Fig. 1. — Spectres infrarouges des oxalates complexes de béryllium. (Les bandes avec astérisque proviennent de nujol)

En concordance avec les travaux de Fujita et ses collaborateurs,[5] on attribue le groupe des bandes du domaine 800—900 cm^{-1} (tableau 1) à la vibration d'allongement ν_{Be-O} et de déformation $\delta_{O-C=O}$. Etant donné qu'on attribue une bande de 830 cm^{-1},[7] à la vibration de valence Be—O d'une série de complexes organiques du béryllium, pendant qu'à la même liaison de $Be(OH)_2$ on attribue la bande de 800 cm^{-1},[3] nous considérons que des paires de bandes contenues dans la colonne 6 (tableau 1) la bande de 822 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison Be—O.

Des données obtenues par Fujita et ses collaborateurs, il résulte qu'il y a dépendance entre la position des bandes $\nu_{C=O}$ et ν_{C-O} et la stabilité des complexes respectifs dans le sens que la bande correspondant à la vibration $\nu_{C=O}$ se déplace vers des fréquences plus élevées en même temps que l'augmentation de la stabilité, pendant que la bande ν_{C-O} se déplace vers des fréquences plus basses.

Suivant les résultats de nos recherches, cette dépendance n'est pas respectée dans le cas des oxalates complexes de béryllium.

C'est ainsi que les constantes d'instabilité de $[Be(C_2O_4)_2]^{2-}$ ont les valeurs[2] $K_1=5{,}5\cdot10^{-4}$ et $K_1K_2=1{,}3\cdot10^{-5}$ tandis que celles de $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$, par exemple, sont $K_1=7\cdot10^{-7}$ et $K_1K_2=9{,}1\cdot10^{-9}$.[8] La position dans les spectres des vibrations $\nu_{C=O}$ (1700 cm^{-1} pour le premier, respectivement 1637 cm^{-1} pour le deuxième anion) indique, par contre, suivant ce que Fujita vient d'établir, une plus grande stabilité du complexe $[Be(C_2O_4)_2]^{2-}$ que celle du complexe $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$. Par ailleurs, selon la position ν_{C-O} (1280 cm^{-1} pour les deux combinaisons), les deux complexes devraient avoir la même stabilité.

Un écart analogue à la régularité établie a été observé par Fujita lui-même, pour l'oxalate complexe d'aluminium où la position des bandes $\nu_{C=O}$ et ν_{C-O} par rapport aux oxalates des autres ions trivalents indique une stabilité plus élevée que celle résultant de la valeur de la constante d'instabilité.

Ces écarts pourraient être attribués aux différences entre les structures des couches électroniques des ions générateurs de complexes ainsi qu'à leurs différences de masses et de dimensions ioniques.

L'étude des spectres infrarouges de la plupart des oxalates complexes confirme leur représentation habituelle, de chélates avec le ligand bidenté où l'atome central est impliqué en cycles penta-atomiques.

L'équivalence des groupements carboxyliques de l'anion oxalique impliqué dans le chélate, exigée par cette structure, se manifeste dans le spectre infrarouge par l'existence d'un seul groupe de bandes dans le domaine des vibrations de valence $\nu_{C=O}$. Les oxalates complexes de béryllium qui présentent un seul groupe de bandes dans ce domaine (1730—1700 cm^{-1}) correspondent à la structure sus-mentionnée.

---

[7] L. I. Komarova et T. A. Sidorov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel Khim. Nauk,* **1962**, 813.

[8] K. B. Iatsimirski et V. P. Vasiliev, Constanty nestoïkosti complexnykh soedinenii. Moscou, Izd. AN SSSR, 1959.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 917–922 (1965)

SYNTHÈSES DE POLYAMIDES PAR L'OUVERTURE DU CYCLE OXAZOLONIQUE

LEONIA STOICESCU-CRIVĂŢ, G. CHIRIAC, GEORGETA CARACULACU
et I. ZUGRĂVESCU

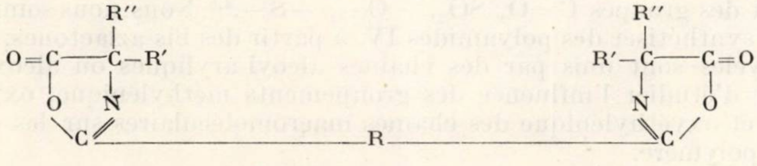
Institut de Chimie «P. Poni» de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Jassy

Reçu le 16 novembre 1964

On décrit la préparation de quelques bis-azlactones, 2,2′-bis-(5-oxazolones), par la cyclodéshydratation des N,N′ diacyl bis-(α-aminoacides). Ceux-ci ont été obtenus par l'addition de l'acide benzilique aux dinitriles, en présence d'acide sulfurique, ou par la condensation des chlorures acides avec les α-aminoacides. Les 2,2′ bis-(5-oxazolones) synthétisées forment avec les diamines des polyamides de haut poids moléculaire, dans des conditions expérimentales avantageuses.

INTRODUCTION

Les oxazolones ont fait l'objet de nombreuses recherches. [1] Moins étudiées sont les bis-oxazolones ou bis-azlactones qui peuvent présenter plusieurs types selon la position de couplage (2 ou 4) et la présence ou l'absence d'une double liaison exocyclique dans la position 4. [2] Les 2,2′ bis-(5-oxazolones) (I) sont intéressantes comme produits intermédiaires à deux fonctions dans la synthèse des polyamides d'une structure spéciale.



I. *a*) R = $CH_2C_6H_4CH_2^-$ (*p*) $R'=R''=C_6H_5$
b) R = $CH_2OC_6H_4OCH_2^-$ (*p*) $R'=R''=C_6H_5$
c) R = $CH_2CH_2OC_6H_4OCH_2CH_2^-$ (*p*) ,, ,,

---

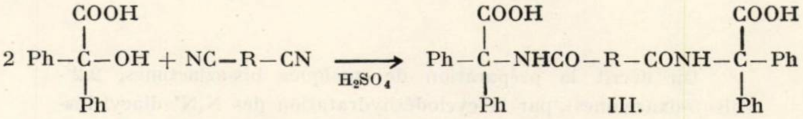
[1] « Organic Reactions », vol. 3, J. Wiley and Sons. Inc. New York, 1946, Ch. 5, p. 198.
[2] Ch. S. Cleaver et B. C. Prat, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1544 (1955).

Ch. S. Cleaver et collaborateurs[2] donnent une méthode de préparation des bis-oxazolones, qui consiste en une condensation Schottem-Baumann des dichlorures des acides alcoylés ou aromatiques avec les α-aminoacides, en utilisant des catalyseurs basiques.

$$\mathrm{ClCO-R-COCl + 2H_2NCR'R''COOH} \longrightarrow$$

$$\underset{\mathrm{II.}}{\mathrm{HOOCCR'R''NHCO-R-CONHCR'R''COOH}} \xrightarrow{-2\mathrm{H_2O}} \mathrm{I}$$

Les N,N′ diacyl bis-(α-aminoacides) II sous l'action déshydratante de l'anhydride acétique forment les cycles oxazoloniques I. Signalons que Hohenlohe Oehringen et H. Bretschneider[3] ont préparé des N-acyl α-aminoacides par l'action de l'acide benzilique sur les dinitriles :



$$2\ \mathrm{Ph-\underset{Ph}{\overset{COOH}{C}}-OH + NC-R-CN} \xrightarrow[\mathrm{H_2SO_4}]{} \mathrm{Ph-\underset{Ph}{\overset{COOH}{C}}-NHCO-R-CONH-\underset{Ph}{\overset{COOH}{C}}-Ph}$$

III.

a) R = $\mathrm{CH_2C_6H_4CH_2-}$ (p)
b) R = $\mathrm{CH_2OC_6H_4OCH_2-}$ (p)
c) R = $\mathrm{CH_2CH_2OC_6H_4OCH_2CH_2-}$ (p)

Les acides II et III donnent facilement des bis-oxazolones I, sous l'action des agents déshydratants. Les bis-azlactones réagissent avec les diamines dans des dissolvants inertes, même à la température normale, en formant des chaînes polyamidiques, qui contiennent une succession d'α-aminoacides, acides dicarboxyliques et diamines, du type IV :

$$(-\mathrm{CO.CR'R''.NH-CO.R.CO-NH.CR'R''.CO-NH.R'''.NH}-)_n$$

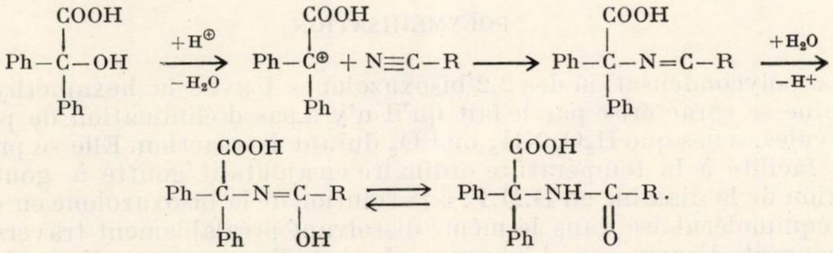
IV. a) R = $\mathrm{CH_2C_6H_4CH_2}$ (p) R′ = R″ = $\mathrm{C_6H_5}$, R‴ = $\mathrm{(CH_2)_6}$
b) R = $\mathrm{CH_2OC_6H_4OCH_2-}$ (p) „ „ „ „
c) R = $\mathrm{CH_2CH_2OC_6H_4OCH_2CH_2-}$ (p) „ „ „ „

A notre connaissance, ce type de polymère a été peu étudié. On a préparé des polyamides du type polyhexaméthylèneadipamide, qui contiennent des groupes C=O, $\mathrm{SO_2}$, −O−, −S−.[4,5] Nous nous sommes proposé de synthétiser des polyamides IV, à partir des bis-azlactones, dont les hétérocycles sont unis par des chaînes alcoyl-aryliques ou alcoxy-aryliques, et d'étudier l'influence des groupements méthylénique, oxyméthylénique et oxyéthylénique des chaînes macromoléculaires sur les propriétés du polymère.

2,2′-Bis-(5-oxazolones). Pour la synthèse des 2,2′-bis-(5-oxazolones), nous avons utilisé la réaction de l'acide benzilique avec les dinitriles, dans l'acide sulfurique, cas spécial de la réaction de Ritter. [6] Cette réaction est accessible aux substances capables de former un carbocation. Dans le cas de l'acide benzilique le système diphénylméthane augmente l'influence désactivante du groupement voisin :

---

[3] H. Oehringen et H. Bretschneider, *Monatsh.*, **93**, 645 (1962).
[4] C. F. Horn, *Makromol. Chem.*, **30**, 123 (1959) ; **32**, 45 (1959).
[5] *Chem. Abstr.*, **46**, 5616 (1952) ; **40**, 769 (1946) ; **49**, 16452 (1955).



$$\mathrm{Ph{-}}\underset{\underset{\textstyle \mathrm{Ph}}{|}}{\overset{\overset{\textstyle \mathrm{COOH}}{|}}{\mathrm{C}}}\mathrm{{-}OH} \xrightarrow[-\mathrm{H_2O}]{+\mathrm{H}^{\oplus}} \mathrm{Ph{-}}\underset{\underset{\textstyle \mathrm{Ph}}{|}}{\overset{\overset{\textstyle \mathrm{COOH}}{|}}{\mathrm{C}^{\oplus}}} + \mathrm{N{\equiv}C{-}R} \longrightarrow \mathrm{Ph{-}}\underset{\underset{\textstyle \mathrm{Ph}}{|}}{\overset{\overset{\textstyle \mathrm{COOH}}{|}}{\mathrm{C}}}\mathrm{{-}N{=}C{-}R} \xrightarrow[-\mathrm{H}^{+}]{+\mathrm{H_2O}}$$

$$\mathrm{Ph{-}}\underset{\underset{\textstyle \mathrm{Ph}}{|}}{\overset{\overset{\textstyle \mathrm{COOH}}{|}}{\mathrm{C}}}\mathrm{{-}N{=}}\underset{\underset{\textstyle \mathrm{OH}}{|}}{\mathrm{C}}\mathrm{{-}R} \rightleftharpoons \mathrm{Ph{-}}\underset{\underset{\textstyle \mathrm{Ph}}{|}}{\overset{\overset{\textstyle \mathrm{COOH}}{|}}{\mathrm{C}}}\mathrm{{-}NH{-}}\underset{\underset{\textstyle \mathrm{O}}{\|}}{\mathrm{C}}\mathrm{{-}R.}$$

Nous avons essayé d'en faire la synthèse avec d'autres α-hydroxyacides : l'acide trichlorlactique, l'acide furilique, l'acide phényl α-thiénylhydroxyacétique, vu l'analogie entre l'anneau thiophénique et furanique et l'anneau benzénique. Nos essais ont été sans succès ; probablement, à cause de l'aptitude de ces substances à la polymérisation en milieu acide, les résultats ont été masqués par une réaction secondaire.

Nous avons utilisé les nitriles V :

V. *a*) $NC.CH_2C_6H_4CH_2.CN$
b) $NC.CH_2OC_6H_4OCH_2.CN$
c) $NC.CH_2CH_2OC_6H_4OCH_2CH_2.CN$

La synthèse de V b s'effectue en plusieurs temps :

$$HO-C_6H_4-OH \xrightarrow{ClCH_2COOH} \underset{\text{VI}}{HOOCCH_2O-C_6H_4-OCH_2COOH} \xrightarrow{SOCl_2}$$

$$\underset{\text{VII}}{ClCOCH_2O-C_6H_4-OCH_2COCl} \xrightarrow{NH_3} \underset{\text{VIII}}{NH_2COCH_2O-C_6H_4-OCH_2CONH_2} \longrightarrow Vb$$

V c préparé par la cyanéthylation de la hydroquinone, en apportant certaines modifications au procédé décrit dans la littérature. [7]

Les nitriles V réagissent avec l'acide benzilique formant les N, N'-diacyl bis-(α-aminodiphényl) acétiques III, qui, soumis à une cyclodéshydratation, donnent les bis-oxazolones I. Les chlorures des acides hydroquinone-diacétique et -dipropionique réagissent avec le glycocolle pour former des acides II, mais la cyclisation ne conduit pas à des bis-oxazolones stables. Ces oxazolones avec le méthanol en présence d'acide chlorhydrique passent en orthoesters :

$$\underset{\text{IX}}{H_2NCH_2COOC(OCH_3)_2-R-C(OCH_3)_2COOCH_2NH_2}$$

---

[6] J. J. Ritter et collab., *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 4045, 4130 (1949) ; **74**, 763 (1953).
[7] G. B. Bachman et H. A. Levine, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 599 (1948).
[8] « Chemistry of Penicillin », Princeton Univ. Press, 1949, p. 734.

Les bis-oxazolones I sont des substances cristallines, réagissent facilement avec les composés à hydrogène mobile, en ouvrant le cycle lactonique. Avec les diamines, elles forment des polyamides IV.

POLYMÉRISATION

La polycondensation des 2,2'bisoxazolones I avec la hexaméthylènediamine se caractérise par le fait qu'il n'y a pas d'élimination de petites molécules, telles que H_2O, NH_3 ou CO_2 durant la réaction. Elle se produit avec facilité à la température ordinaire en ajoutant goutte à goutte la solution de la diamine en D.M.F. à la solution de la bisoxazolone en quantité équimoléculaire dans le même dissolvant préalablement traversé par un courant d'azote sec. L'absence absolue d'oxygène et d'eau dans le milieu réactionnel est la seule condition de bonne marche de ces polymérisations. Les solutions sont abandonnées à la température du laboratoire pendant 10—12 jours. Le troisième jour, la solution devient opalescente, le cinquième jour apparaît un gel. La précipitation du polymère est effectuée sous agitation vigoureuse en versant la solution D.M.F. dans de l'eau. Le polymère filtré est lavé au méthanol, puis séché sous vide à 60°. Les polyamides synthétisés sont solubles dans les dissolvants polaires tels que le phénol, crésol, acide sulfurique et dans la D.M.F. Pour effectuer les mesures viscosimétriques, nous avons utilisé l'appareil Ostwald et mesuré la viscosité intrinsèque η des polymères sur des solutions en métacrésol à 20°. Les résultats obtenus sur les polyamides III sont groupés dans le tableau 1.

Tableau 1

N°	Polymère	Conc. sol. g/100	η rel.	η spec.	η inh.	p. fus. °C
1	IV.*a*	1,0342	1,17	0,17	0,16	127—138
2	IV.*b*	0,9924	1,13	0,13	0,12	128—156
3	IV.*c*	0,3994	1,05	0,05	0,12	156—220

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. *L'acide N,N'-p-phénylendiacéto - bis(α, α diphénylglycocolle) IIIa.* A une solution de 2.64 g (Va) et 6.84 g ac. benzilique en éther (50 ml) refroidie dans glace-sel, on ajoute goutte à goutte un mélange de 30 ml H_2SO_4 et 30 ml éther, à la fin encore 50 ml éther. On abandonne le tout à la température ambiante pendant 24 h. Le précipité formé en versant la solution sur glace, est essoré, séché. Purifié par dissolution dans du $NaHCO_3$ reprécipité par HCl. On recristallise dans la D.M.F. — eau. Rand. 8,7 g, $F = 246°$. Très peu soluble dans les dissolvants organiques.

$C_{38}H_{32}N_2O_3$ (612), *calc.* : C 74,51 ; H 5,22 %
trouvé : C 74,28 ; H 5,15 %

2. *2,2'*-p-*xylylen - bis(4,4'-diphényl 5-oxazolone) Ia.* On chauffe à reflux 10 g acide (IIIa) avec 40 ml Ac_2O jusqu'à la dissolution complète. On refroidit vers −15°. Cristaux incolores, *F* = 225° (de benzène), Rand. 6,5 g.

$C_{38}H_{28}N_2O_4$ (576) *calc.* : C 79,14 ; H 4,80 ; N 4,86 %
trouvé : C 78,73 ; H 5,01 ; N 5,08 %

3. *Dichlorure de l'acide hydroquinone*-O,O'-*diacétique VII.* Obtenue par l'action du chlorure de thionyle 48 ml, sur 5 g acide VI. On distille l'excès de chlorure de thionyle à pression réduite. Rand. 7,5 g. *F* = 85°C. L'ester diéthylique *F* = 72°.

4. *Diamide de l'acide VIII.* On dissout 4 g VII en éther anh. et on fait passer un courant d'ammoniaque gazeux. Le précipité essoré, lavé avec éther. *F* = 237°.

$C_{10}H_{12}N_2O_4$ *calc.* : N 12,50 %
trouvé : N 12,40 %

5. *Acide N,N'-hydroquinone*-O,O'-*diacétobisglycocolle II.* ($R'=R''=H$, $R=CH_2OC_6H_4OCH_2$). 5,3 g VII dans le dioxanne (35 ml) est ajouté peu à peu à une solution de 8 g glycocolle en 122 ml NaOH N, refroidie dans glace-sel. On abandonne à la température ambiante pendant 1−2 h, on acidule au pH 1−2. L'acide aminique se sépare, 4,5 g. *F* = 226° (de l'eau).

$C_{14}H_{16}N_2O_8$ *calc.* : C 49,45 ; H 4,70 %
trouvé : C 49,19 ; H 4,80 %

6. *2,2'*-p-*dioxyméthylenphénylen-bis-(5-oxazolone) Ib.* $R' = R'' = H$. On chauffe à reflux 4 g II en 16 ml Ac_2O, jusqu'à la dissolution complète. On distille l'excès de Ac_2O sous vide. L'oxazolone se sépare, cristalline. *F* = 216°, caractérisé par l'ester IX. *F* = 96°.

$C_{18}H_{28}N_2O_{10}$ (432) *calc.* : C 49,90; H 6,48 %
trouvé : C 49,80; H 6,24 %

7. *Dinitrile de l'acide hydroquinone*-O,O'-*diacétique (Vb).* Préparé par la déshydratation de VIII (5 g) avec le chlorure de thionyle (50 ml). *F* = 88° (éthanol).

$C_{10}H_8N_2O_2$ (188) *calc.* : C 63,83 ; H 4,25 %
trouvé : C 63,69 ; H 4,46 %

8. *Acide N,N'-hydroquinone*-O,O'-*diacétobis*-(α,α *diphényl glycocolle) IIIb.* On opère comme dans le cas du IIIa à partir de 3 g Vb et 7,5 g ac. benzilique en 50 ml éther, en ajoutant 50 ml H_2SO_4. On abandonne 24 h. Rand. 10 g. *F* = 207−209° (D.M.F + eau).

$C_{38}H_{32}N_2O_8$ (644) *calc.* : C 70,81 ; H 4,96 %
trouvé : C 70,65 ; H 4,90 %

9. *2,2'*-p-*dioxyméthylen-phénylen-bis(4,4'-diphényl-5-oxazolone) (Ib).* 1 g IIIb dans 10 ml Ac_2O chauffé doucement jusqu'à la dissolution. On refroidit sous glace, l'oxazolone séparé. Essoré, séché, purifié par cristallisation dans le benzène. *F* = 176°.

$C_{38}H_{28}N_2O_6$ (608) : *calc.* : C 75,00 ; H 4,60 %
trouvé : C 74,66 ; H 4,64 %

10. *Dinitrile de l'acide hydroquinone*-O,O'-*dipropionique (Vc).* Préparation du catalyseur. 25 g chlorure de benzyle et 20 g triéthylamine chauffés en tube scellé pendant 3 h à 100°. On dissout dans l'éthanol anhydre et l'on traite avec du KOH alcoolique. Après la séparation du ClK, le filtrat est concentré sous vide. Sépare le Triton B.

Un mélange de 11 g hydroquinone, 26 g acrylonitrile et 1 g Triton B est chauffé à reflux pendant 30 h. On fait chasser l'excès d'acrylonitrile. Le précipité, lavé avec précaution avec une sol. de NaOH puis avec du HCl dil. est purifié par dissolution dans l'eau bouillante d'où il cristallise. $F = 138°$. Rand. 9,5 g.

$C_{12}H_{12}N_2O_2$ (216) : *calc.* : C 66,67 ; H 5,55 %
trouvé : C 66,32 ; H 5,62 %

11. *Acide N,N'-hydroquinone-*O,O'*-dipropio-bis-*(α,α *diphénylglycocolle*) *IIIc.* A un mélange de 3 g Vc et 6,7 g ac. benzilique en 50 ml éther on ajoute 50 ml H_2SO_4 pendant 3 h. Après 24 h, on verse le tout sur glace. Rand. 8,4 g. $F = 195°$ (D. M. F. + eau).

$C_{40}H_{36}N_2O_8$ (672) *calc.* : C 61,43 ; H 5,35 %
trouvé : C 71,77 ; H 5,00 %

12. *2,2'*-p-(*dioxyéthylenphénylen*) *bis-*(*4,4'-diphényl-5-oxazolone*) *Ic.* 1 g IIIc et 5 ml Ac_2O chauffé jusqu'à la dissolution. $F = 147°$ (benzène).

$C_{40}H_{32}N_2O_6$ (636) *calc.* : C 75,07 ; H 5,07 %
trouvé : C 75,36 ; H 5,03 %

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 923–933 (1965)

MAGNETIC AND CATALYTIC INVESTIGATIONS OF SOME SUPPORTED PLATINUM CATALYSTS

CLAUDE NICOLAU

Institute of Petroleum, Gas and Geology and Research Centre of the Ministry of Health, Bucharest

Received December 12, 1964

Complex investigations of supported platinum catalysts are of interest since these systems play an important part in many basic laboratory and technological processes. The present paper summarizes the results obtained in our laboratory during the last years, in the investigations of different supported Pt-systems.

The Pt–C system has been extensively investigated with respect to its magnetic properties.

In a first attempt to establish whether it shows an Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectrum or not, three Pt-catalysts were obtained with 1%, 2.5%, 5% Pt by weight.[1]

All these systems had the EPR spectra recorded.

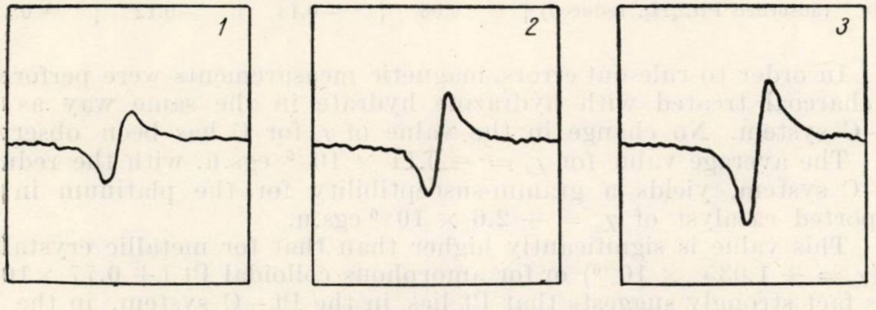


Fig. 1. – EPR spectra of Pt–C systems[1]

1, Pt–C with 5% Pt; 2, Pt–C with 2,5% Pt; 3, Pt–C with 1% Pt; Detection with a superheterodyne EPR spectrometer; $\nu = 9300$ Mc.s^{-1}; $T^\circ = 298^\circ$K.

The systems were obtained by reduction with anhydrous hydrazine hydrate of $[PtCl_6]H_2$ adsorbed on charcoal. The animal charcoal was thoroughly washed with hot HCl up to the complete removal of ferro and paramagnetic impurities. It was used for the preparation of the catalyst samples only when reaching a constant diamagnetic gramm-susceptibility.

---

[1] Cl. Nicolau, H. G. Thom and E. Pobitschka, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1430 (1959).

The EPR signals obtained with the Pt-C systems had the g factor 2.0034 ± 0.0002, and the half-line width of 1.95–2.70 gauss. It is noteworthy that the system containing only 1% Pt showed the broadest signal ($\Delta H_{1/2} = 2.70$). The unpaired spin concentration increased with the Pt-content of the system.

In order to find out the form in which Pt lay in the Pt–C systems, and try to ascribe the EPR signal to a certain entity, further investigations were carried out.

Haberditzl and Nicolau[2] investigated the magnetic susceptibility of the system. The charcoal used was the same as previously, thoroughly purified, washed with hot and cold HCl, extracted with CH_3CO_2H in a Soxhlet apparatus, and washed up to neutrality. It yielded a constant magnetic gramm-susceptibility $\chi_g = - 0.23 \times 10^{-6}$ cgs.u. $[PtCl_6]H_2$ (5% Pt by weight) was adsorbed on the purified charcoal, and then reduced with hydrazine hydrate. Measurements were carried out on both the unreduced and the reduced Pt–C systems.

The results are given in table 1.

Table 1

Magnetic susceptibility of Pt—C systems with 5% Pt [2]

Field strength, gauss ...	12000	13600	14700	15600
$\chi_g \cdot 10^{-6}$ (adsorbed $PtCl_6H_2$, unreduced)	−0.26	−0.26	−0.25	−0.23
$\chi_g \cdot 10^{-6}$ (adsorbed $PtCl_6H_2$, reduced)	−0.08	−0.13	−0.12	−0.11

In order to rule out errors, magnetic measurements were performed on charcoal treated with hydrazine hydrate in the same way as the Pt–C system. No change in the value of χ_g for C has been observed.

The average value for $\chi_g = - 0.11 \times 10^{-6}$ cgs.u. with the reduced Pt–C system, yields a gramm-susceptibility for the platinum in the supported catalyst of $\chi_g = + 2.6 \times 10^{-6}$ cgs.u.

This value is significantly higher than that for metallic crystalline Pt ($\chi_g = + 1.035 \times 10^{-6}$) or for amorphous colloidal Pt ($+ 0.77 \times 10^{-6}$). This fact strongly suggests that Pt lies in the Pt–C system, in the 5% catalyst, partly in an atomic form or in a complexed state.

These results led us to the advancement of the hypothesis of the formation of a "pseudo-sandwich" complex between charcoal and platinum. Indeed, as the EPR and magnetochemical experiments indicated, the unpaired spins in the system might appear due to the interaction between charcoal and Pt. Moreover, if Pt was adsorbed on a charcoal containing only very small amounts of graphite, no EPR signal could be observed.

---

[2] W. Haberditzl and Cl. Nicolau, *Naturwiss.*, **47**, 251 (1960).

Wolf's [3,4] work showed that in activated form the charcoal is composed of layers with a micropore system of the size of molecular fissions between the graphitic planes. These planes stack up thus forming more or less uniform particles whose external surface is the surface-area of the activated charcoal. During the activation of charcoal, the intermediary graphitic layers are destroyed, and the distance between the layers increases considerably. [4]

On the other hand, it is well known that the elements in the Pt-series yield "sandwich" complexes with the aromatic compounds. If one admits that between charcoal and Pt a chemical bond is to be formed — rather unambiguously suggested by the magnetic measurements — then a "sandwich" complex between Pt, and the graphitic planes may be assumed. Such a complex would be diamagnetic.

In order to explain the results obtained, it seems reasonable to suppose that these "sandwich" complexes possess an incomplete structure, and that not all the electrons in the central atom will overlap the p_π orbitals of the carbon atoms in the graphite ring. Such a "pseudo-sandwich" structure would satisfactorily account for the observed result and lies on the following observations :

i) The higher the dispersion of Pt, the stronger the EPR signal of the system.

Reduction of $PtCl_6\,K_2$ with hydrazine leads to the formation of atomic Pt :

$$PtCl_6\,K_2 + N_2H_4.HCl \longrightarrow Pt^\circ + N_2 + 2\ KCl + 6\ HCl$$

This fact supports our view of the existence of atomic Pt in our systems, provided that the reduction be carefully performed.

ii) Very low quantities of graphite in the charcoal used prevent the observation of an EPR signal for Pt—C systems, using such charcoals. In charcoals with about 15—20% graphite the number of paramagnetic centres ($>10^{18}$ in the 5% Pt-system) indicates that only part of the Pt present in the system participates in such complexes.

The magnetic properties observed in the Pt—C systems stimulated new investigations in order to get some information about the different physical properties of these systems.

Nicolau[5] and Nicolau and Thom [6,7] investigated the thermal dependence of the BET surface-area of the Pt—C systems, as well as the magnetic and electric properties of the Pt—C systems.

The results showed a strong increase in the BET surface-area of the Pt—C systems in the temperature range 323—573°K as a conse-

---

[3] W. F. Wolf, *J. Phys. Chem.*, **62**, 839 (1958).

[4] W. F. Wolf, *J. Phys. Chem.*, **63**, 653 (1959).

[5] Cl. Nicolau, *Z. anorg. Chem.*, **303**, 133 (1960).

[6] Cl. Nicolau and H. G. Thom, *Z. anorg. Chem.*, **303**, 127 (1960).

[7] Cl. Nicolau and H. G. Thom, Hochfreq. Spektrosk. Tagung, Leipzig 1960, Akad. Verlag, p. 162.

quence of the oxygen effect, and a finer dispersion of Pt in the systems. The EPR measurements yielded some new information about the Pt–C systems. The samples were heated between 323°–1273°K, and had their EPR spectra measured. In the temperature range 323°–573°K we observed a rather narrow signal with $g = 2.0034 \pm 0.0002$. From 473°K upwards, two EPR signals appeared simultaneously, a narrow and a broad one, with large differences in g-factors and $\Delta H_{1/2}$. The spectra are shown in figures 2 and 3, and their parameters are listed in tables 2 and 3.

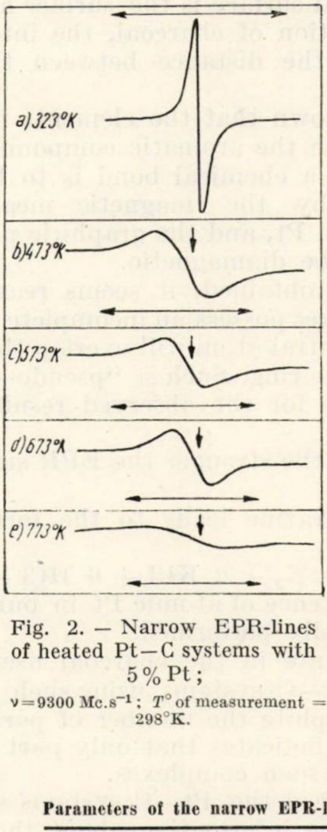


Fig. 2. — Narrow EPR-lines of heated Pt–C systems with 5 % Pt ; $\nu = 9300$ Mc.s^{-1} ; $T°$ of measurement = 298°K.

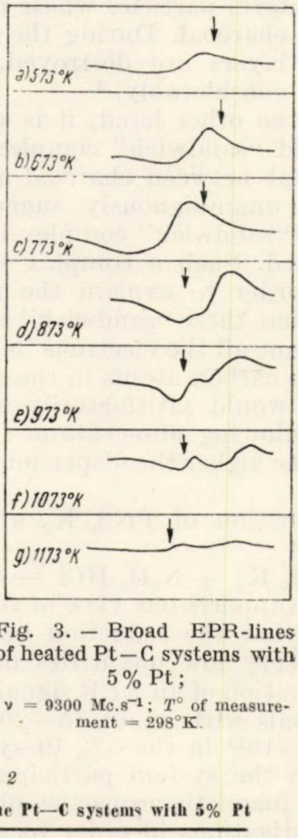


Fig. 3. — Broad EPR-lines of heated Pt–C systems with 5 % Pt ; $\nu = 9300$ Mc.s^{-1} ; $T°$ of measurement = 298°K.

Table 2

Parameters of the narrow EPR-lines of the Pt—C systems with 5% Pt

T°K	$\Delta H_{1/2}$, gauss	g-factor
283	1.95	2.0034 ± .0002
473	4.10	2.0038 ± .0001
573	4.90	2.0038 ± .0002
673	4.90	2.0038 ± .0002
773	5.40	2.0040 ± .0002

Above this temperature narrow signals could be no more detected.

Table 3

Parameters of the broad EPR-lines of the Pt—C systems with 5% Pt

T°K	ΔH, gauss	g-factor*
573	1 440±120	2.41
673	1 506±120	2.28
773	1 476±120	2.37
873	1 740±120	3.00
973	2 220±120	two broad lines
1 073	2 530±120	two broad lines
1 173	960±120	2.83 (?)

* Because of the asymmetry of the lines, the values are only approximate.

Electric conductibility measurements performed at room temperature after the thermal treatment of the systems showed a semiconductor behaviour for the charcoal heated between 283° and 1173°K.

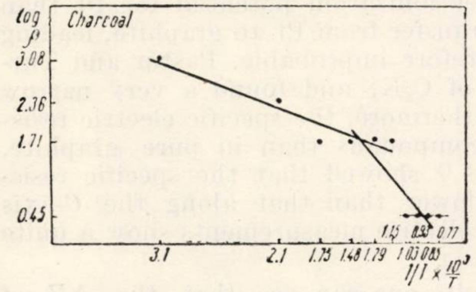


Fig. 4. — Plot of log ρ *versus* $\frac{1}{T}$ for the charcoal.

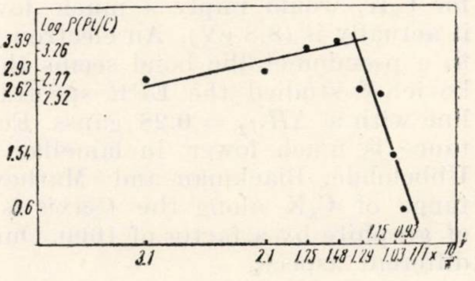


Fig. 5. — Plot of log ρ *versus* $\frac{1}{T}$ for the Pt—C system.

Plotting log ρ *versus* $\frac{1}{T}$, we obtain an energy gap of 0.36 eV. Nevertheless, at the temperature of 973°K, a sharp transition takes place, indicating probably a very intense graphitization of the material.

The Pt—C systems behave entirely different. In figure 5 the plot of log ρ versus $\frac{1}{T}$ is shown. We see that log ρ increases up to 673°K, and then decreases sharply with increasing temperatures. This is a typical behaviour for a $p \rightarrow n$ transition indicating that the Pt—C systems show semiconducting properties of p-type under the transition temperature, and of n-type, above this temperature.

The energy gap for the p-type semiconductor is — 0.11 eV, and for the n-type semiconductor, 1.1 eV.

These facts suggest that from 673°K upwards, the semiconductibility is mainly given by graphite, in agreement with our previous observations. The broad ESR lines can thus be connected with the conduction electrons of the system.

The transition point corresponds, on the one hand, to the reordination and stabilization of the Pt-lattice, and on the other hand, probably, to the outset of the enhanced charcoal graphitization.

This fact is supported by the recent X-ray work effected by Moţiu.[12] In spite of his rather hasty conclusions, it seems that in the temperature range 673°—873°K, the Pt-lattice is stabilized, a fact which fully agrees with our electric measurements. The "pseudo-sandwich" complex, which corresponds to the existence of the *p*-type semiconductor, cannot apparently exist at temperatures higher than 673°K, its formation being conditioned by the existence of atomic Pt (1 atom in 1000—10 000), as showed also by the existence of the narrow EPR-lines; hence Moţiu's conclusions about the non-existence of the "pseudo-sandwich" complexes in this temperature range support our previous findings.

The results described support our hypothesis about the formation of "pseudo-sandwich" structures. Indeed, the existence of a "lamellar compound" as described by Fredenhagen and Suck,[8] and Rudorff[9] for C_8K, would imply a much lower ionization potential for Pt than it actually is (8.8 eV). An electron transfer from Pt to graphite, leading to a pseudometallic bond seems therefore improbable. Pastor and Turkevich[10] studied the EPR spectra of C_8K, and found a very narrow line with a $\Delta H_{1/2} = 0.28$ gauss. Furthermore, the specific electric resistance is much lower in lamellar compounds than in pure graphite. Ubbelohde, Blackman and Mathews[11] showed that the specific resistance of C_8K along the *C*-axis is lower than that along the *C*-axis of graphite by a factor of 1000. Our electric measurements show a quite different aspect.

With respect to the EPR results one can see that the ΔH of the lines steadily increases with the treatment temperature for the narrow lines. This increase up to 673°K may be reasonably ascribed to a "physical" interaction with oxygen.

In the temperature range 573°—773°K it is known that graphitization of coal proceeds at a rather high rate. Interaction between the conduction electrons of graphite and the unpaired electron of Pt will take place. Such interaction will lead to the shortening of the spin-lattice relaxation time, and consequently to the broadening of the line.

Above 673°K the sharp drop in the electric resistance of the Pt—C systems as well as the modifications in $\Delta H_{1/2}$ and line shape support this view.

Recently, new investigations were carried out by Ursu and coworkers on the Pt—C systems. They investigated, by means of EPR spectroscopy, systems containing 3% Pt and 12.5% Pt. They pointed out that their results support our hypothesis regarding the pseudo-sandwich structures.[15,16]

---

[8] G. Fredenhagen and J. Suck, *Z. anorg. Chem.*, **178**, 353 (1929).

[9] W. Rudorff, *Z. anorg. Chem.*, **245**, 383 (1949).

[10] R. C. Pastor and J. Turkevich, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1731 (1955).

[11] A. R. Ubbelohde, L. C. F. Blackmann and J. F. Mathews, *Nature*, **183**, 454 (1959).

[12] A. Moţiu, *St. cerc. fiz. Acad. R.P.R.*, **16**, 822 (1964).

Further investigations were performed by Nicolau,[13] and Nicolau, Venker and Pobitschka[14] on the catalytic activity of the Pt–C systems.

A Pt–C catalyst with 5% Pt was used for the hydrogenation of the crotonic acid, $CH_3-CH=CH-CO_2H$, and of *p*-nitroanisole, $(C_6H_4)OCH_3NO_2$. The catalyst was previously heated at different temperatures, between 50° and 500°.

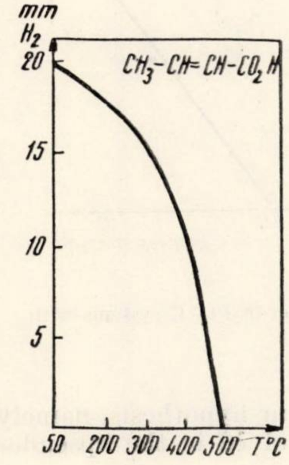


Fig. 6. – Hydrogen uptake at the hydrogenation of the crotonic acid with a Pt–C catalyst.

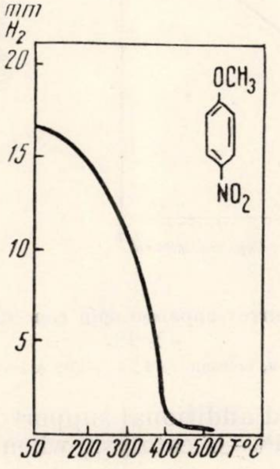


Fig. 7. – Hydrogen uptake at the hydrogenation of *p*-nitroanisole with a Pt–C catalyst.

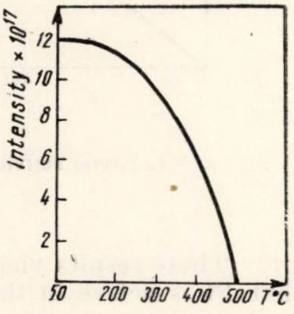


Fig. 8. – Spin concentration *versus* heating temperature as given by the narrow EPR-line of the Pt–C systems.

Hydrogen uptake by the system as a function of the treatment temperature of the catalysts is plotted in figures 6 and 7 for both systems.

If, at the same time, a plot is made of the spin concentration indicated by the narrow line of the systems *versus* temperature, a very similar curve is obtained.

The similitude of the temperature dependence of both unpaired spin concentration and catalytic activity, is obvious. Since the surface area of Pt–C catalysts increases with increasing temperature, it looks as if the spin concentration had the main effect on the catalytic activity of the Pt–C systems, with the reactions investigated.

In figure 9 the spin dependence of the catalytic activity of the Pt–C systems is given for the two reactions studied.

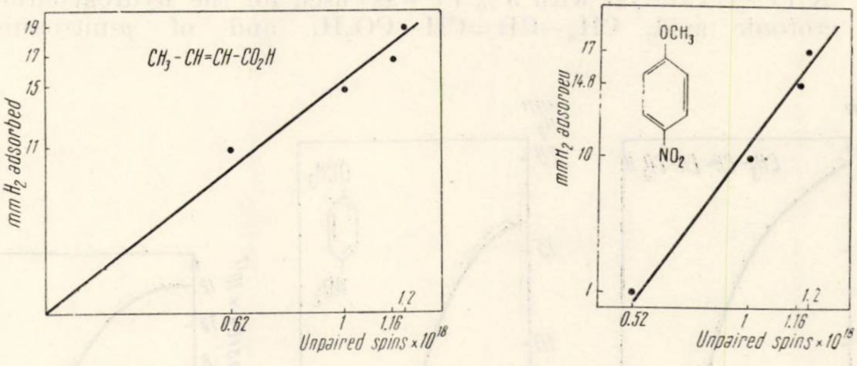
[13] CL. NICOLAU, *Arch. Sci.*, **14**, 188 (1961).

[14] CL. NICOLAU, P. VENKER and E. POBITSCHKA, *Z. allg. Chem.*, **311**, 127 (1961).

[15] I. URSU, S. STRUGARU and M. PALLADI, *Comun. Acad. R.P.R.*, **13**, 799 (1963).

[16] I. URSU and D. BARBUR, *Comun. Acad. R.P.R.*, **13**, 803 (1963).

Calculating the slope of these curves we found for the hydrogenation of crotonic acid that 10^4 hydrogen molecules correspond to an unpaired spin in the catalyst, while for *p*-nitroanisole, there are 2.4×10^4 hydrogen molecules for one unpaired spin.



a *b*

Fig. 9. – Catalytic activity *versus* unpaired spin concentration in Pt–C systems with 5 % Pt.

a, crotonic acid ; *b*, *p*-nitroanisole

These results yielded additional support to our hypothesis, namely that Pt is active in the Pt–C catalyst, when involved in the "pseudo-sandwich" structure.

In a personal communication D. V. van Nostrand (1960) reported that, at room temperature, after reduction, Pt lies in the system in an unknown form, unexplained by the X-ray determinations. This structure may be well connected with the pseudo-sandwich complexes.

Additional chemical support to this theory was obtained by Nicolau and Schnabel, [17] and Nicolau and Buricatu. [18] A series of $Pt-Al_2O_3$, $Pt-SiO_2$, $Pt-C$, $Pt-C-Al_2O_3$, and $Pt-C-SiO_2$ catalysts have been prepared with different concentrations of Pt, and the activity of these

Table 4 [17]

Catalyst	Pt % weight	Activity (moles of 1, 1, 3-trimethylcyclopentane per atom of Pt in 1 hr)
Pt – birch charcoal	20	1.210
Pt – beech charcoal	16	0.240
$Pt-Al_2O_3$	20	0.120
$Pt-C-Al_2O_3$	19	1.050
$Pt-SiO_2$	20	0.100
$Pt-C-SiO_2$	17	0.346

[17] Cl. Nicolau and K. H. Schnabel, *Nature*, **193**, 871 (1962).

[18] Cl. Nicolau and I. Buricatu, Unpublished results, 1964.

catalysts in the C_5-dehydrocyclisation of isooctane was investigated. The results are summarized in table 4.

The EPR spectra of these systems were also investigated. The results are listed in table 5.

Table 5

EPR spectra of supported Pt—catalysts[17]

Catalyst	g-factor	$\Delta H_{1/2}$, gauss	Intensity (unpaired spins/gm)
$Pt - Al_2O_3$	—	—	—
$Pt - SiO_2$	—	—	—
$Pt - C - Al_2O_3$	2.00	5	9×10^{16}
$Pt - C - SiO_2$	2.00	6	$2-3 \times 10^{16}$
$Al_2O_3 - C$	—	—	—
$SiO_2 - C$	—	—	—

The differences in intensity were rather similar to the difference in the catalytic activity of the active systems $Pt-C-Al_2O_3$ and $Pt-C-SiO_2$.

It was concluded that the charcoal added to the systems enhances considerably their catalytic activity through a mechanism which might be favoured by the appearance of significant concentrations of unpaired spins. These conclusions were tested in a series of experiments of catalytic reforming.[18]

Two catalysts were comparatively investigated :

i) a Sinclair-Becker system with 0.35% Pt

ii) a $Pt-C-Al_2O_3$ system with 0.35% Pt

As raw material a distillation fraction in the temperature range 60°—95° was used. After the catalytic runs, the following analyses were performed :

1) determination of aromatic hydrocarbons by means of the aniline point,

2) determination of naphthenes by the same method,

3) qualitative infrared studies of the products formed.

Some infrared spectra obtained in the different fractions resulted with each of the two catalysts are illustrated below.

The differences are obvious. In the fraction obtained with our catalyst the bands at 690 cm^{-1} and 730 cm^{-1} are enhanced, corresponding to an increased production of toluene. The bands in the 795—740 cm^{-1} range appear similar. The fraction obtained on the $Pt-C-Al_2O_3$ catalyst do not show the bands at 1250—1170 cm^{-1} characteristic for the skeletal vibrations of —C— and —CH.

These findings, together with the results of the chemical analysis showed an increased content in aromatic hydrocarbons in the fractions

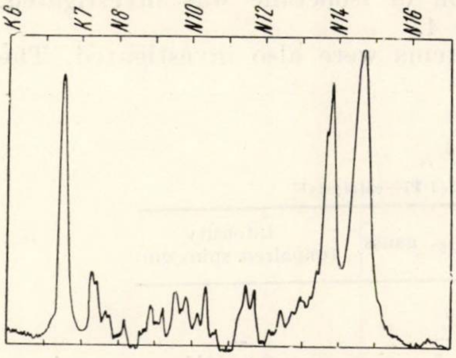


Fig. 10. — IR spectrum of the 60°—95° fraction of reformed benzine on Sinclair-Becker catalyst.

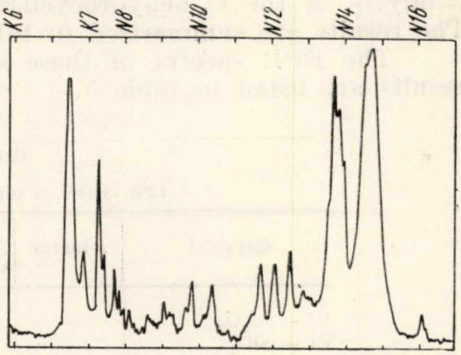


Fig. 11. — IR spectrum of the 95°—190° fraction on the $Pt-C-Al_2O_3$ catalyst.

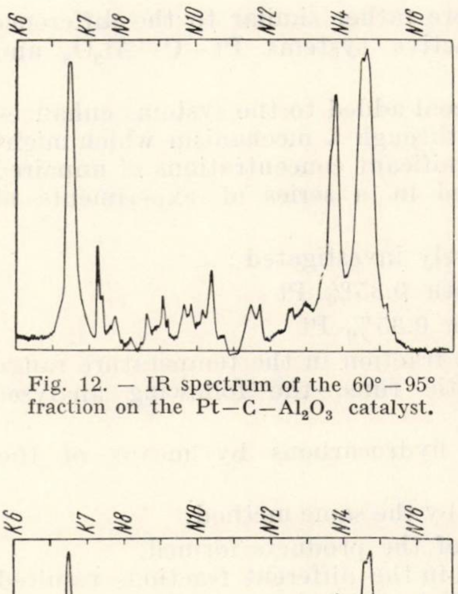


Fig. 12. — IR spectrum of the 60°—95° fraction on the $Pt-C-Al_2O_3$ catalyst.

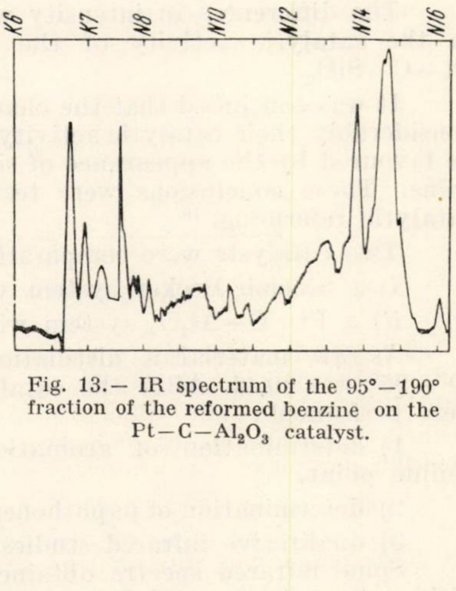


Fig. 13.— IR spectrum of the 95°—190° fraction of the reformed benzine on the $Pt-C-Al_2O_3$ catalyst.

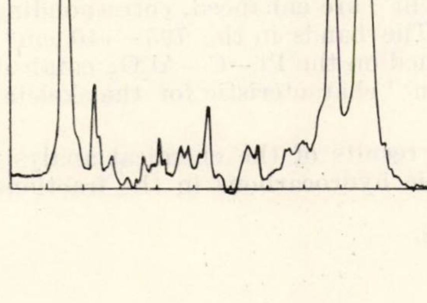


Fig. 14. — IR spectrum of the 60°—95° fraction of the raw material.

obtained with the $Pt-C-Al_2O_3$ system. The quantitative determinations are listed in tables 6, 7, and 8.

Table 6

Composition of the raw material [18]

Fraction	Aromatics Ar_i	Naphthenes N_i	Paraffins P_i
60 – 95°C	2.2	49.2	48.6

Table 7

Composition of the reformate [18]

Fraction	Ar_i	N_i	P_i
Ref. 60–95° on Sinclair-Becker cat.	2.90	52.5	44.6
Ref. 60–95° on $Pt-C-Al_2O_3$	4.00	45.6	50.4

Table 8

Activity of the catalysts [18]

Catalyst	Activity, g Ar_i/g Pt/hr
$Pt-Al_2O_3$	37.9
$Pt-C-Al_2O_3$	50.0

The results indicate a clear increase in the aromatic content of the product obtained in the $Pt-C-Al_2O_3$ system with respect to the reformate obtained on the Sinclair – Becker system. This fact might be ascribed to the favouring geometric and electronic factor of the pseudo-sandwich complexes on aromatics.

★

This paper was intended as an original contribution to the study of the Pt–C system with respect to its physico-chemical and catalytic properties, as we have investigated them up to now. Further results will be soon published elsewhere.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 923–933 (1965)

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR

Quelques auteurs dont les articles ont paru dans le n° 8 de notre Revue prient la Rédaction de publier les rectifications suivantes :

V. Vukanović et al. (Yougoslavie), p. 681, 2e alinéa, lire :

Kreis für Elektrolyse. Der Strom bei der Elektrolyse betrug 1,2m A. Spannungen bis 6 V wurden angewandt. Bei den Vorversuchen. . .

E. Plško (CSSR)

p. 700 9e ligne lire :

Wenn in die Gleichung (6) und (7) der Wert. . .

p. 700 14c ligne $z = \infty$

p. 700 formule (12) $$\int_0^{I_{\max}} \frac{I^{\rho-1}}{\sqrt{\log \frac{I_{\max}}{I}}} \cdot \mathrm{d}I = 1$$

p. 706 formule (19) $E_p = E_q$; $b_p = b_q$

Damjana Vukanović (Yougoslavie), p. 720, 8e ligne en remontant, lire :

Elektronendruckes

Chr. Pryvtcheva (Bulgarie)

p. 729 6e ligne lire :

угольные электроды

11e et 12e ligne :

время проявления при 18°C — 4 минуты

Режим горения — дуга переменного тока с силой 7,5 a

p. 731 1ére ligne lire : Отношение

p. 732 6e colonne, 4e ligne du tableau lire : 0,025

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles.Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1966 MAR 17

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală, partea I, Fitochimie,** vol. I (Traité de biochimie végétale, 1ère partie, Phytochimie, Ier vol.), 1964, 747 p. + 4 planches, 41 lei.

KAZIMIERZ GUMINSKI, **Termodinamica proceselor ireversibile** (Thermodynamique des processus irréversibles), traduit du polonais, 1964, 133 p., 6,50 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), 1964, 578 p., 35 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAȘ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois dans la R. P. Roumaine), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 1960, 339 p., 16 lei (épuisé).

SILVIA IONESCU, **Reacții chimice induse de radiațiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂSCUȚIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanțelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

C. D. NENIȚESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 1960, 96 p., 3,65 lei (épuisé).

I. P. Informația — c. 3123

43 426

Lei 12.—

F 1103

REFERÁLVA

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Vegy.

R

TOME 10
N° 10
Octobre 1965

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

10, 937–1056 (1965), **Bucarest**

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Collège de rédaction :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, M. IONESCU, CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, et Pr G. OSTROGOVICH.

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an.
Le prix d'un abonnement est de 144 lei.
Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.
Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :
23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

REVUE ROUMAINE
DE
CHIMIE

Tome 10, N° 10 Octobre 1965

Page

K. G. AHMETZIANOV and I. C. PETREA, Study of the ratio of volume viscosity to dynamic viscosity of binary ethanol-water systems 939–942

D. CISMARU, Sur la loi de formation des couches d'oxydes protectrices sur les métaux, aux températures élevées 943–947

D. PURDELA, Relation of P^{31} n.m.r. chemical shift to the hybridization and net electronic charge of the phosphorus atom 949–959

VASILE POPOVICI, Nouvelle méthode pour déterminer le poids moléculaire des liquides . . . . 961–964 ✓

RALUCA RIPAN, GABRIELA KISS-IMREH et ZOLTÁN SZÉKELY, Etude du système acide borique-salicylaldoxime en solutions aqueuses . . . . 965–971 ✓

P. SPAÇU et MARIA MAVRODIN, Composés nouveaux de l'ytterbium avec des acides organiques 973–977

CONST. GH. MACAROVICI et M. STRĂJESCU, Sur l'obtention de l'oxyde de magnésium à partir de la dolomite, à l'aide du bioxyde de carbone en régime écumant et de barbotage 979–988

T. NĂȘCUȚIU, The paper chromatography of inorganic substances. III. The R_F -values of inorganic ions in ethanol-mineral acids . . . . 989–994 ✓

SEVER TĂTARU, Intensification du processus de la dissolution de l'or dans les solutions cyanhydriques à l'aide des résines échangeuses d'ions . . 995–1000

CRISTINA BRATU and A. T. BALABAN, Electrochemistry of carbonium ions. I. Electrochemical oxidation of 1,5-diketones 1001–1008

AL. MAVRODIN, CĂTĂLINA DEMETRESCU, C. CHIRIȚĂ et IRINA PREDESCU, Nouveaux composés à action parasympathicolytique dans la classe des esters carbamiques *ortho*-substitués 1009–1024

AL. MAVRODIN, CĂTĂLINA DEMETRESCU et C. CHIRIȚĂ, Recherches dans la classe des uréthanes N-(diphénylsulfonyl)-*O*-alkylarylés. Synthèse de nouveaux composés cancérolytiques 1025–1033

ALEXANDRU SILBERG et ZOLTAN FRENKEL, Quelques considérations sur le mécanisme de la réaction de Lehmstedt-Tănăsescu 1035–1043

VIORICA I. DÉNES, GHEORGHE CIURDARU and MARCELA FĂRCĂȘAN, Methylene bases of heterocycles. VII. 2-Acylmethylene-benzoselenazolines from 2-methylacetylamino-1-acyl-selenophenols 1045–1047

CSABA VÁRHELYI und LADISLAU SZOTYORI, Kobalt(III)-komplexe mit 1,2-Cyclopentandiondioxim und 1,2-Cyclohexandiondioxim (Präliminarmitteilung) 1049–1050

C. LITEANU et S. GOCAN, Thermochromatographie sur papier. VI. Séparation des acides aminés : histidine et acide aspartique 1051–1055

Rev. Roumaine Chim. **10,** 937–1056 **(1965),** Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 939–942 (1965)

STUDY OF THE RATIO OF VOLUME VISCOSITY TO DYNAMIC VISCOSITY OF BINARY ETHANOL-WATER SYSTEMS

K. G. AHMETZIANOV and I. C. PETREA
Lomonosov University, Moscow Bucharest University

Received February 25, 1965

In liquid mixtures with a 26% and 46% concentration of ethylic alcohol in water, the coefficient of the volume viscosity is demonstrated to be greater than the coefficient of dynamic viscosity; it is assumed that there are relaxations determined by the appearance and disappearance of some nonhomogeneities of the structure.

Two viscosity coefficients η and η' intervene in establishing the hydrodynamic equation for a compressible, viscous medium. The first one, the coefficient of dynamic viscosity, is determined by common viscosimeters.

Its magnitude is known for many substances in a wide range of temperatures and pressures, including the transition domain from one state of aggregation to another.

The second coefficient of viscosity, the so-called coefficient of volume viscosity of the liquid, η' is less known. It represents the measurement of those viscous forces, which appear when a certain volume of the medium compresses or expands without changing its form.

The value of these viscous forces depends on the speed of compression or expansion and vanishes only when such variations take really place, for instance, at the passage of a sonic wave. No attempt of any direct experimental determination of the volume coefficient of viscosity is yet known. It is only in 1949 that Libermann [1] suggested for the first time a method to determine the ratio between the volume and the dynamic viscosity $\frac{\eta'}{\eta}$, based on the results of Eckart's [2] researches. Libermann determined the ratio $\frac{\eta'}{\eta}$ by measuring the flow appearing in the acoustic beam.

[1] L. N. Libermann, *Phys. Rev.*, **75**, 9 (1949).
[2] K. Eckart, *Phys. Rev.*, **73**, 68 (1948).

In this way, by determining the dynamic viscosity, the magnitude of the volumetric viscosity can be established.

Nevertheless "Libermann's method" has not met the deserved attention. Up to now, no method for the direct experimental determination of the volume viscosity coefficient, independently of the sound absorption coefficient, is known.

In the propagation of plane sonic waves, the intensity I of the sound decreases with the distance x, according to the law :

$$I = I_0 \exp. (-2\alpha x)$$

The calculation formula for the absorption coefficient in gases and liquids has been obtained by Stokes more than hundred years ago, and has the following form :

$$\frac{\alpha^2}{\omega^2} = \frac{2}{3} \frac{\eta}{\rho c^3} \tag{1}$$

The experimental verifying of Stokes formula has become possible only after one succeeded in obtaining ultrasonic beams rigorously directed. Corresponding researches along this line have shown that Stokes formula fits into the experimental data only for inert monoatomic gases (argon, helium). For bi- and polyatomic gases, the experimental absorption coefficient is higher than that obtained by Stokes formula. Besides, for certain gases, deviations from the proportionality with the square of the frequency have been noted.

The first determinations regarding the absorption coefficient of ultrasonics in liquids have shown that in this case experimental values are obtained proving the valability of the data regarding the absorption coefficient values obtained according to formula (1), and deviations from proportionality with the square of frequency have only been observed with simple liquids (carbon disulphide, acetic acid a.s.o.).

Presently it has been established that differences between experimentally obtained values of the absorption coefficient of ultrasonics and those calculated using Stokes formula, can be removed taking into account the volume viscosity coefficient η'. According to Stokes hypothesis the volume viscosity η' is zero.

This hypothesis has not been noticed for a long time owing to the fact that in most flowing processes studied, the liquid is supposed to have a behaviour characterized by incompressibility ; thus, the problem of considering the volume viscosity does no longer occur. The present development of physical acoustics has permitted the solving of the problem regarding the volume viscosity. By considering the volume viscosity, the absorption coefficient must be expressed in the following way :

$$\frac{\alpha}{\omega^2} = \frac{1}{2\rho c^3}\left(\frac{4}{3}\eta + \eta'\right) \tag{2}$$

Writing

$$\left(\frac{\alpha}{\omega^2}\right)_{\text{exp.}} \Big/ \left(\frac{\alpha}{\omega^2}\right)_{\text{Stokes}} = M$$

and using formula (1) and (2) we obtain :

$$M = 1 + \frac{3}{4}\,\frac{\eta'}{\eta} \tag{3}$$

From the experimental data it results that for liquids, M may reach relatively high values.

Owing to this fact the coefficient of volume viscosity frequently reaches higher values than those of the coefficient of dynamic viscosity.

In accordance with these facts the theory of the relaxation of abnormal absorption of ultrasonic waves in liquids has been elaborated.

The problem of the existing connection between the volume and the dynamic viscosity, and the way this is reflected by the particularities of the structure of liquids, however arises. Up to the present this problem is not yet solved. The existing data regarding the ratio of volume and dynamic viscosities, are mainly obtained, for pure liquids. Thus, for instance, for water [3] and ethanol [4] this ratio does not depend practically on temperature (from – 50° up to the boiling point of water). From these data conclusions regarding the nature of the ratio between volume and dynamic viscosities cannot be drawn.

The study of temperature dependence of the ratio $\frac{\eta'}{\eta}$ for a binary mixture, whose components are rather minutely studied, presents a particular interest.

Owing to these facts we tried to make clear the nature of the ratio of volume and dynamic viscosities in the case of the binary mixture ethylic alcohol-water.

Experimental studies regarding volume viscosity have been performed after the absorption of ultrasonic waves. [5]

Dynamic viscosity has been determined by direct measurements.

Results obtained for the ratio between volume and dynamic viscosity in the temperature range from +20 to –20° are shown in figure 1.

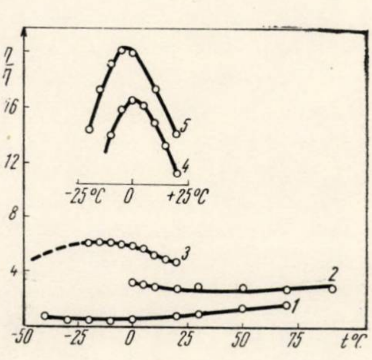


Fig. 1

As it can be seen in the above figure, for a binary mixture with a 26 % and 46 % concentration of ethylic alcohol in water, the value of the ratio between the volume and the dynamic viscosity rises in accordance with the decreasing of temperature, reaches a maximum from 0° to −5°, decreasing then simultaneously, with the ever decreasing of temperature.

---

[3] J. M. M. Pinkerton, *Nature*, **160**, 128 (1947).

[4] J. M. M. Pinkerton, *Proc. Phys. Soc.*, *(B) I*, **62**, 129 (1949).

[5] K. G. Ahmetzianov and I. Petrea, "Trudy pervoy mezhvuzovskoi nauchnoi konferentzi po primenenyu ultrazvucov v nauchnyh isledovanyah i v narodnom hoziaistve".

Curve 1 represents data regarding ethanol, curve 2, regarding water, and curve 3, regarding a mixture of 76% ethanol and water. It is interesting to observe the abnormal variation with temperature of the amount which may be expressed by the ratio of volume viscosity to dynamic viscosity. It may be assumed that in the systems studied, having concentrations between 26% and 46% alcohol in water, relaxations related to the process of the appearance and disappearance of nonhomogeneities take place, the nature of these relaxations requiring supplementary studies.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 943–947 (1965)

SUR LA LOI DE FORMATION DES COUCHES D'OXYDES PROTECTRICES SUR LES MÉTAUX, AUX TEMPÉRATURES ÉLEVÉES

D. CISMARU

Centre de Recherches de Chimie Physique de l'Académie de la
République Socialiste de Roumanie

Reçu le 26 février 1965

Le phénomène de la formation d'une pellicule protectrice d'oxyde lors de l'oxydation des métaux aux températures élevées est abordé à l'échelle macroscopique, tout en tâchant de déduire la loi de l'oxydation. On est parvenu à établir une équation parabolique de la forme $L^2(t) = k.t$, où $k = 4D$ (D étant le coefficient de diffusion des cations à travers la couche d'oxyde).

1. INTRODUCTION

Le mécanisme de la formation des pellicules d'oxydes protectrices sur les métaux, aux températures élevées, a fait l'objet de nombreuses études, dont celles de Wagner[1] peuvent être considérées comme ayant une importance fondamentale.

D'après Wagner, le mécanisme primaire de transport des partenaires de la réaction, à travers la pellicule formée, pendant l'accroissement de l'épaisseur de la pellicule d'oxyde, est la diffusion. Mais, outre la diffusion des particules neutres (sans charge électrique), les ions et les électrons peuvent aussi diffuser (à leur tour) dans la pellicule d'oxyde. D'autre part, la force électromotrice, due à un potentiel chimique, est accompagnée d'un champ électrique qui, sous certaines conditions, peut jouer un rôle important dans l'augmentation de l'épaisseur de la pellicule. Toutefois, en résolvant le problème, Wagner néglige l'effet de transport dû au champ électrique inférieur, puisque chaque élément de volume de la pellicule est considéré neutre du point de vue électrique.

La migration des ions et des électrons est expliquée, aujourd'hui, par la non-stœchiométrie de la couche solide ainsi formée, qui possède : soit des ions et des électrons interstitiels, soit des lacunes ioniques ; des références sur le mécanisme d'oxydation sont données dans les publications de Hauffe,[2, 3] Jost,[4] Bénard.[5]

---

[1] C. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, B, **21**, 25 (1953).

Bien qu'aux températures moins élevées, la mobilité des désordres ioniques étant assez petite par rapport à celles des électrons, des perturbations dans la neutralité électrique à l'intérieur de la couche, et par conséquent un champ électrique, puissent y naître, aux températures plus élevées ce phénomène n'apparaît plus, la valeur de la mobilité des ions étant dans ce cas pratiquement identique à celle des électrons.

Nous pouvons, donc, considérer qu'il n'y a pas de champ électrique et que le transport des particules, ions et électrons, a lieu exclusivement par la diffusion due au potentiel chimique. Il s'ensuit que la loi de l'oxydation pourrait être déduite par la seule application de la loi de Fick dans le cas de l'état stationnaire, tout comme si les particules qui diffusent étaient électriquement neutres.

Ci-après, nous nous proposons, en vue de résoudre le problème, d'utiliser ce raisonnement.

2. DÉVELOPPEMENT DU PROBLÈME

Cette démonstration est fondée sur les hypothèses suivantes:

1) Le processus d'oxydation n'est contrôlé que par la diffusion, dont le rôle est décisif dans la détermination de la vitesse d'oxydation.

2) Seuls les ions et les électrons diffusent à travers la couche d'oxyde, et non pas des particules neutres.

3) Aucun transport de charges n'a lieu, à travers la couche d'oxyde, puisque la migration des cations est accompagnée, à la même vitesse, par celle des électrons; aussi le potentiel électrochimique se réduit-il au potentiel chimique.

4) Sur l'interface pellicule d'oxyde-gaz, la concentration en particules (cations et électrons) est nulle à cause de la formation respective de l'oxyde.

5) Le coefficient de diffusion des particules à travers la couche d'oxyde ne dépend pas de leur concentration.

6) A un moment donné, un état stationnaire apparaît, où la valeur du flux de particules est la même dans chaque section de la pellicule d'oxyde.

Ci-après, nous ne considérerons que les cations métalliques, accompagnant de près les électrons dans leur migration.

---

[2] K. Hauffe, „Reaktionen in und an festen Stoffen", Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1955, p. 423.

[3] K. Hauffe, *J. Chem. Phys.*, **24**, 855 (1956).

[4] W. Jost, „Diffusion in Solids, Liquids, Gases" – Academic Press Inc. New York, 1960, p. 383.

[5] J. Bénard, „Oxydation des Métaux", Gauthier-Villars & Co. Editeurs, Paris, 1963, p. 216.

3. MÉTHODE DE RÉSOLUTION

Considérons un bloc métallique A (fig. 1) limité par la couche d'oxyde et adoptons les notations suivantes :

S — l'aire entre A et B,
Q — la quantité de cations traversant la couche d'oxyde par cm²,
D — le coefficient de diffusion des cations à travers la couche d'oxyde,
C_0 — la concentration (par cm²) des cations sur l'interface métal-oxyde,
ζ_0 — l'épaisseur initiale du métal,
ζ_1 — l'épaisseur du métal à un moment donné,
ξ_1 — l'accroissement du système métal-oxyde par suite du processus d'oxydation,
ξ — l'abscisse variable d'une section.

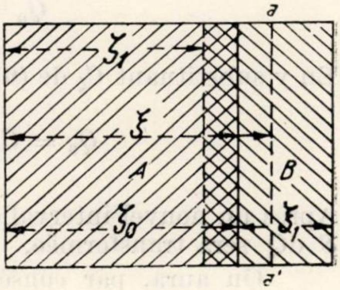


Fig. 1

Suivant la première loi de Fick, nous pouvons écrire pour chaque section de la pellicule d'oxyde durant un intervalle t :

$$s\left(\frac{dQ}{dt}\right)_t = -sD\frac{dC}{d\xi}, \tag{1}$$

La condition de stationnement montre que :

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_t = \text{const.} \tag{2}$$

Il s'ensuit qu'en intégrant l'équation (1) entre les limites $C = C_\xi$ et $C = 0$, respectivement entre les concentrations ξ et ξ_1, on obtient :

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_t \int_{\zeta_0+\xi_1}^{\xi} d\xi = -D\int_0^{C_\xi} dC \tag{3}$$

et, par conséquent :

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_t [\,\xi - (\,\zeta_0 + \xi)] = -DC_\xi \tag{4}$$

Pareillement, si l'intégration était faite entre les limites ξ_1 et $\zeta_0 + \xi_1$ correspondant aux concentrations $C = C_0$ et $C = 0$, on obtiendrait :

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_t [\,\xi - (\,\zeta_0 + \xi_1)] = -DC_0. \tag{5}$$

Les relations (4) et (5) conduiraient, dans ce cas, à :

$$C_\xi = C_0\,\frac{\xi - (\,\zeta_0 + \xi_1)}{\zeta_1 - (\,\zeta_0 + \xi_1)} \tag{6}$$

où

$$\zeta_1 < \xi < \zeta_0 + \xi_1 .$$

La quantité totale Q_0 des cations présents, au moment t, dans le système métal-pellicule sera donc égale à :

$$Q_0 = C_0 S \zeta_1 + S \int_{\zeta_1}^{\zeta_0 + \xi_1} C_\xi \cdot \mathrm{d}\xi . \tag{7}$$

En y substituant C_ξ de (6) et en effectuant les calculs on obtient :

$$Q_0 = C_0 S \zeta_1 + \frac{C_0 S}{2} [(\zeta_0 + \xi_1) - \zeta_1] . \tag{8}$$

Après un nouvel intervalle de temps dt, une nouvelle quantité de cations $S.\mathrm{d}Q$ sera transformée, ζ_1 diminuera de d ζ_1 et ξ_1 augmentera de dξ_1. On aura, par conséquent,

$$\mathrm{d}Q_0 = S \cdot \mathrm{d}Q . \tag{9}$$

En nous servant des relations (5) et (7), tout en tenant compte du fait que Q_0 diminue lorsque ζ_1 diminue, respectivement lorsque ξ_1 augmente, nous obtiendrons :

$$-(\mathrm{d}\,\zeta_1 - \mathrm{d}\,\xi_1) = - \frac{2D\mathrm{d}t}{\zeta_1 - \xi_1 + \zeta_0} . \tag{10}$$

En désignant l'épaisseur de la pellicule d'oxyde par

$$L(t) = \zeta_0 + \xi_1(t) - \zeta_1(t) \tag{11}$$

nous aurons

$$L(t)\,\mathrm{d}L(t) = 2\,D\mathrm{d}t . \tag{12}$$

Par intégration depuis $t = 0$ jusqu'à t, cette relation fournit :

$$L^2(t) = 4\,D \cdot t . \tag{13}$$

Si l'on pose $2D = k'$, on aura :

$$L^2(t) = 2\,k't, \tag{14}$$

qui est justement la loi parabolique donnée par Tammann [6]. La loi parabolique donnée par Wagner [1] n'en diffère que par la valeur de k'_0, puisque entre k' et k'_0 de Wagner existe la relation $k'_0 = 2\varphi^2 k'$ où :

$$\varphi = \frac{L^*(t) \text{ diminution de l'épaisseur du métal}}{L(t) \text{ épaisseur de l'oxyde}} ,$$

---

[6] G. Tammann, *Z. anorg. Chem.*, **111**, 78 (1920).

En général, la loi revêt la forme :

$$L^2(t) = kt. \tag{15}$$

En admettant que la pellicule d'oxyde est semi-conductrice, la relation entre le coefficient de diffusion et la constante de la vitesse d'oxydation montre que le facteur déterminant de cette vitesse est la diffusion.

Le coefficient de diffusion des cations dans la pellicule d'oxyde, désigné aussi par D_s (coefficient d'autodiffusion), est dû à la diffusion des défauts électroniques.

La liaison entre k et D_s est exprimée par la relation établie par Mott[7]

$$k = 4D_s, \tag{16}$$

qui est confirmée par notre méthode de résoudre le problème.

Moore et Selikson[8] ont tâché de vérifier expérimentalement la validité de cette loi par des déterminations : de la vitesse de diffusion du radiocuivre dans l'oxyde cuivreux, et de la vitesse d'oxydation du cuivre à la température de 800—1000° sous une pression de 0,5 mm Hg de l'oxygène. Les valeurs ainsi trouvées vérifient la relation

$$k/D_s = 3{,}6.$$

Par d'autres méthodes, Bardeen, Brattain et Shockley[9] et plus tard Jost[10] ont obtenu, pour l'oxydation du cuivre, une équation parabolique où ils tiennent compte aussi de l'action du champ électrique qui, dans nos travaux, a été considérée nulle.

La valeur $k/D = 2$ du rapport entre la constante k fournie par l'équation de ces auteurs et le coefficient de diffusion est plus éloignée de la valeur moyenne expérimentale trouvée par Moore et Selikson[8].

---

[7] F. N. Mott et W. R. Gurnay : cité dans "Oxydation of Metals and Alloys", O. Kubaschewski et B. E. Hopkins, Butterworths Scient, London, 1956, p. 42.

[8] J. W. Moore, et B. Selikson, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1539 (1951), **20**, 927 (1952).

[9] J. Bardeen, W. H. Brattain et W. Shockley, *J. Chem. Phys.*, **14**, 714 (1946).

[10] W. Jost, "Diffusion in Solids, Liquids and Gases", Academic Press Inc., New York, 1960, p. 394.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 949–959 (1965)

RELATION OF P^{31} N.M.R. CHEMICAL SHIFT TO THE HYBRIDIZATION AND NET ELECTRONIC CHARGE OF THE PHOSPHORUS ATOM

D. PURDELA

Scientific Research Station of the Academy of the
Socialist Republic of Romania
Timişoara

Received March 3, 1965

P^{31} nuclear magnetic resonance (n.m.r.) data of PX_3 and YPX_3 compounds are correlated with bond angles and net electronic charges at the phosphorus atom. For molecules having the net charge lower than $+1$ on this atom the $X-P-X$ angle depends on the shielding parameter, σ', by the following equation: $3/(1-\cos\theta) = 2.5661 - 0.2818 \operatorname{ctg}(2\sigma'/0.2818)$. In order to calculate the chemical shift, δ in p.p.m. (referred to 85% H_3PO_4), the equations $\sigma' = (206 - \delta)10^{-3}/2$ and $\sigma' = (412 + \delta)\,10^{-3}/2$ will be applied for $\theta > 99°44'$ and $\theta < 99°44'$, respectively. For molecules having the net charge higher than $+1$ on the phosphorus atom the relation between θ and σ' is: $3/(1 + \cos\theta) = 3.4338 + 0.2818 \operatorname{ctg}(2\sigma'/0.2818)$. In order to calculate δ, the above equations are valid for $\theta > 97°06'$ and $\theta < 97°06'$, respectively. These results are interpreted as implying four different magnetic configurations, which represent the various possibilities of phosphorus bond-orbital orientation relatively to the nuclear spin in an external magnetic field.

INTRODUCTION

Attempts have been made to relate the P^{31} nuclear magnetic resonance (n.m.r.) shifts to bond properties, such as the ionic character, and multiple-bond character, as well as the degree of hybridization. According to Gutowsky and McCall, [1] the "effective" electron density at the phosphorus nucleus results from a combination of the ionic character and double-bond character of the phosphorus bonds. For PX_3 compounds, an empirical correlation of the phosphorus chemical shifts with the amount of hybridization of bond orbitals has been proposed by Muller, Lauterbur, and Goldenson [2] and modified by Parks. [3]

---

[1] H. S. Gutowsky and D. W. McCall, *J. Chem. Phys.*, **21**, 279 (1953); **22**, 162 (1954).

It is convenient to represent the phosphorus orbital involved in the ith P—X bond ($i = 1, 2$, and 3) of PX_3 or YPX_3 molecules as a hybrid

$$\psi_i = \sqrt{1-\alpha^2}\,s + \alpha p_i \tag{1}$$

where α determines the extent of hybridization, s is the phosphorus $3s$ orbital, and p_i is a $3p$ atomic orbital directed along the bond axis. Similarly, the unshared electron pair or the P—Y bond are in a hybrid

$$\psi_z = \sqrt{1-\beta^2}\,s + \beta p_z \tag{2}$$

in which for convenience p_z is a $3p$ atomic orbital directed along the z axis, designated as the symmetry axis of the molecule. This hybrid has the amount $(1 - \beta^2)$ of s character and β^2 of p character. If θ represents the X — P — X bond angle, the necessary condition that the two functions, ψ_i and ψ_z, be orthogonal is [2]

$$\beta^2 = 3(1-\alpha^2) = -3\cos\theta/(1-\cos\theta) \tag{3}$$

and this allows to find the hybridization parameters if θ is known and *vice versa*.

In order to calculate the hybridization parameter β, Muller and his co-workers [2] relate the chemical shift, δ (referred to 85% H_3PO_4), to a so-called "number of unbalanced p electrons", along the lines of the Saika and Slichter [4] approximation for fluorine. The latter is related to the Pauling electronegativities of the attached atoms and to the hybridization parameter β by an equation which is assumed applicable to PX_3 compounds. However, although the approach gives reasonable agreement with some measured bond angles, the calculated bond angles for other compounds are not acceptable. An exceptionally inaccurate case is found in PF_3, for which a F—P—F bond-angle value of 96.6° is calculated from the Muller *et al.* equations, as compared to the measured value of 104° ± 4°. [5] Similarly, from the Parks [3] modified equations a C—P—C bond-angle value of 102.5° is calculated for $(CH_3)_3P$, as compared to the measured value of 99.1° ± 0.2°. [6]

Although the equations proposed by Muller *et al.* and Parks are little satisfactory for explaining detailed variations in chemical shift, their concept that the P^{31} shift depends on the hybridization of the phosphorus is undoubtedly a valuable one. There is an alternative line of thought which we can consider, and which seems more satisfactory.

---

[2] N. Muller, P. C. Lauterbur, and J. Goldenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3557 (1956).

[3] J. R. Parks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 757 (1957).

[4] A. Saika, and C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.*, **22**, 26 (1954).

[5] See L. E. Sutton, "Tables of Interatomic Distances", Sp. Publ. No. 11, The Chemical Society, London, 1958.

[6] D. R. Lide, Jr., and D. E. Mann, *J. Chem. Phys.*, **28**, 572 (1958).

THEORETICAL BACKGROUND

The theoretical understanding of the chemical shifts has progressed much more slowly than their use in solving chemical problems. For calculation of the screening constant, σ, in free atoms the theory gives the result

$$\sigma = (e^2/3mc^2)\sum_i \left(\frac{1}{r_i}\right) \tag{4}$$

where e is the electron charge, m is the electron mass, and c is the velocity of light. This equation, generally known as Lamb's formula, [7] was obtained from the expression of a magnetic field at the nucleus, $-(e^2H\sin^2\varphi)/2mc^2r$ (if we consider an electron at distance r from the centre making an angle φ with the direction of a uniform external magnetic field H), multiplying by a probability factor of 1/1.5 and integrating.

If the nucleus with magnetic moment is in a molecule, the calculation of σ is complicated by nonspherical charge distribution. The first theory for the shifts in molecules was proposed by Ramsey. [8] The division of σ into diamagnetic term and second-order paramagnetic term in Ramsey's formula is rather arbitrary. Moreover, the expression is not suitable for the calculation of the screening constants in any but the smallest molecules.

Since a model for calculating the screening constants in molecules is difficult because of the complexity of the mathematical expressions involved, I suggest a more reliable approach relative to the lines of the Muller *et al.* approximation. The start is made towards such an approach from the following equation similar to the Lamb formula

$$\sigma' = (e^2/2mc^2)\,\frac{10^4}{r}\sum_i \overline{(\varphi_i)} \tag{5}$$

The coefficient of equation 4, $e^2/3mc^2$, is taken unmultiplied by the probability factor 1/1.5. This leads to $e^2/2mc^2$, which is identical with the coefficient of the first term in the Ramsey formula. [8] One of the essentially new elements in equation 5 is that the average reciprocal distance of the electrons from the nucleus, $\Sigma_i\!<\!1/r_i\!>$, is expressed as $(1/r)\ \Sigma_i\!<\!\varphi_i\!>$, where $\Sigma_i < \varphi_i >$ represents the average angle given between the bond-electron distributions and any direction of a uniform external magnetic field, and r is the phosphorus bond radius in the pure sp^3 hybrid. This is made on the consideration that the different orbitals of an atom which are used for bond formation do not differ very much from one another in their dependence on the distance from the nucleus, but they may show a great difference in their angular distribution. A later transformation applied on the Lamb formula consists in the multiplication of both sides by the factor 10^4, using the notation σ' for $\sigma \times 10^4$. Since the factor 10^4 is, to a fair approximation, equal to the value of the P^{31} nuclear magnetogyric ratio, $\gamma = 1.0829 \times 10^4$ rad./gauss sec. (P^{31} has a resonance frequency $\nu = 17.235$ Mc./s in a magnetic field $H = 10\,000$ gauss,[9] and γ is easily calculated from the Larmor frequency relationship, $2\pi\nu = \gamma H_0$, the difference between H and H_0 being quite negligible), the mentioned multiplication seems to be equivalent to the expression of σ' in γ units. The dimensional analysis does not support this viewpoint, so that the nondimensional σ' unit will usually be denoted by DP. From equation 5 it appears that the principal cause of chemical shifts in the phosphorus compounds is the variation of the bond-orbital hybridization.

---

[7] W. E. Lamb, *Phys. Rev.*, **60**, 817 (1941).

[8] N. F. Ramsey, *Phys. Rev.*, **78**, 699 (1950); **86**, 243 (1952).

For PX_3 or YPX_3 molecules with the X–P–X angle noted θ we may consider the P–X bond-electron distributions making an angle φ with the direction of a magnetic field, H, parallel to the z axis, designated as the symmetry axis of molecules (see fig. 1, A). A simple mathematical treatment shows that the bond angle θ depends on the angle φ by the equation*

$$3/(1 - \cos\theta) = 2/\sin^2\varphi \tag{6}$$

If we apply a uniform magnetic field in all directions with respect to the molecule, the relation between θ and φ should be written

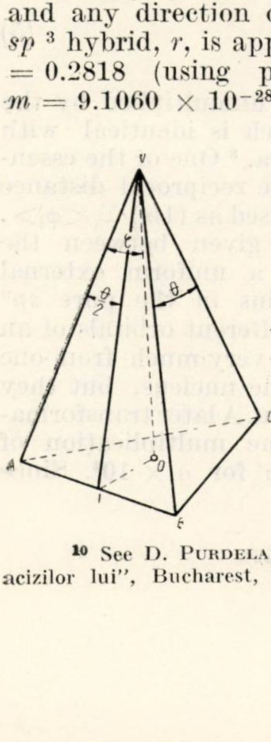
$$3/(1 - \cos\theta) = 2\sum_i \frac{1}{\sin^2\varphi_i} \tag{7}$$

Now, equation 5 makes possible to express the angle φ thus

$$\varphi = 2\sigma'/a \tag{8}$$

Here, as in equation 5, one deals with an angle φ whose position represents an averaging over all angles between the bond-electron distributions and any direction of H. If the phosphorus bond radius in the pure sp^3 hybrid, r, is approximated to be 1.0 Å,[10] then $a = (e^2/mc^2 r)\,10^4 = 0.2818$ (using physical constants: $e = 4.8024 \times 10^{-10}$ e.s.u., $m = 9.1060 \times 10^{-28}$ g, and $c = 2.9977 \times 10^{10}$ cm/s). Substituting

---



* The origin of equation 6 is clear from the trigonal pyramidal geometry represented in the next figure.

$$\overline{OA} = \overline{OB} = \overline{OC} = r_0; \quad \overline{AB} = r_0\sqrt{3}; \quad \overline{AI} = \overline{AB}/2 = r_0\sqrt{3}/2$$

$$\sin(\theta/2) = \overline{AI}/\overline{AV}; \quad \overline{AV} = r_0\sqrt{3}/2\,\sin(\theta/2)$$

$$\sin\varphi = \overline{OA}/\overline{AV} = r_0/\overline{AV} = (2/\sqrt{3})\sin(\theta/2);$$

$$\cos\theta = 1 - 2\sin^2(\theta/2)$$

$$\cos\theta = 1 - (3/2)\sin^2\varphi; \quad 3/(1 - \cos\theta) = 2/\sin^2\varphi$$

[9] See W. D. Phillips, in *"Determination of Organic Structures by Physical Methods"*, Vol. 2, Academic Press, New York and London, 1962, p. 515.

[10] See D. Purdela and R. Vilceanu, "Chimia compușilor organici ai fosforului și ai acizilor lui", Bucharest, in press.

expression 8 in equation 7 and integrating, we obtain therefore

$$3/(1 - \cos\theta) = C - a \operatorname{ctg}(2\sigma'/a) \tag{9}$$

where C is the integration constant.

In order to apply equation 9 it is necessary to evaluate the integration constant, C, and to establish the relationship between δ (the chemical shift referred to 85% H_3PO_4) and σ'. We may calculate C by using the assumption, similar to that adopted by Parks,[3] that the wave-function asymmetry of the phosphorus atom in some PX_3 and YPX_3 molecules has a maximum for a bond angle θ of $(90° + 109°28')/2 = 99°44'$, when $\operatorname{ctg}(2\sigma'/a)$ must be zero. The resulted value for C is 2.56615. But it is difficult to formulate an accurate relation between the shielding parameter σ' and the chemical shift δ. The difficulty arises primarily from the fact that the measured bond-angle values from microwave spectroscopy and electron-diffraction studies are given in large limits (see the following section). From a successive numerical treatment it appears that the reasonable empirical correlations between σ' and δ can be considered the equations

$$\sigma' = (206 - \delta)\, 10^{-3}/2 \tag{10}$$

for compounds (as H_3PO_4, PF_3, PI_3, PCl_3, and PBr_3) which are convenient to call of type A, and

$$\sigma' = (412 + \delta)\, 10^{-3}/2 \tag{11}$$

for compounds (as P_4, PH_3, and $(CH_3)_3P$) which will be called of type B.

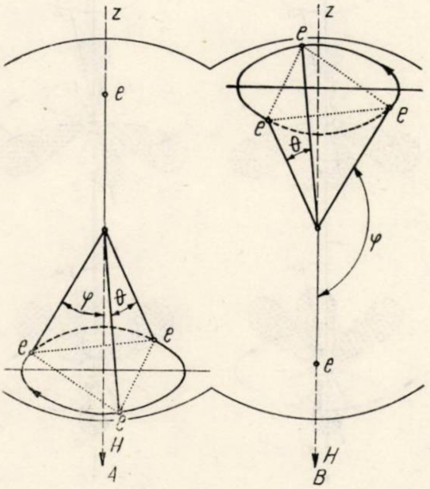


Fig. 1. — Rotation of valence shell electrons, e, about the direction of a magnetic field, H, parallel to the z axis, designated as the symmetry axis of PX_3 and YPX_3 molecules. A and B represent the two possibilities of electron motion around the direction of H.

Equations 10 and 11 receive a possible explanation if we consider that the situations depicted in figure 1 appear as A and B, respectively*.

---

* For a mathematical demonstration it can be assumed that the sign of δ results from the difference

$$\text{sign of } \delta = \varphi - \varphi_r \tag{1'}$$

where φ and φ_r are respectively the angle of the compound to be examined and that of the reference compound (both angles being calculated by the use of equation 6), and the absolute value of δ is given as

$$|\delta'| = a \left| \sum_i \overline{(\varphi_i)} - \sum_i \overline{(\varphi_i)_r} \right| = 2\,|\sigma' - \sigma_r'| \tag{2'}$$

where $\delta' = \delta \times 10^{-3}$. For H_3PO_4, the usual reference of the P^{31} chemical shifts, we can assign a bond angle $\theta = 109.46°$ (see the following section), so that equation 6 leads to $\varphi_r =$

From this we may conclude that the two types of compounds, *A* and *B*, differ from one another in their position relative to the direction of an external applied magnetic field : for a given position of the former, the latter will tend to lie in that corresponding to the inverted tetrahedron of the first one. This phenomenon leads to the hypothesis that in the molecules under discussion it exists a reference system for the phosphorus bond orbitals, which might be the nuclear spin. In figure 2 the various possibilities of phosphorus bond-orbital orientations are represented relative to

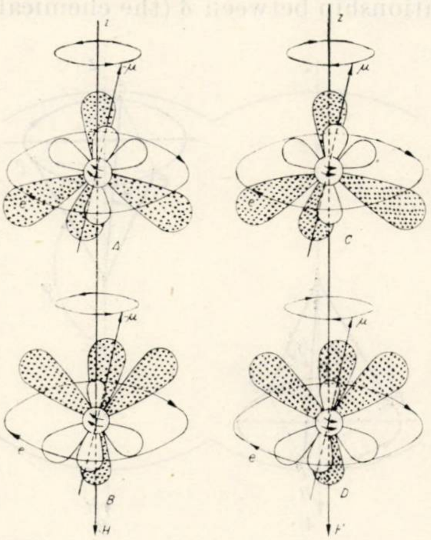


Fig. 2. — Representation of the various possibilities (magnetic configurations) of phosphorus bond-orbital orientation relative to the nuclear spin in a uniform external magnetic field, *H*, parallel to the *z* axis, designated as the symmetry axis of PX_3 and YPX_3 molecules. The magnetic interaction between the nuclear magnetic dipole moment μ and the field *H* causes the nuclear spin axis to precess at the LARMOR frequency about *H* at a constant angle. Dotted lobes denote the orbitals contributing effectively to the shielding. Directed circles *e* show the orbital rotation about *H*. *A* and *B* do not differ from one another in the rotating direction of their orbitals, which corresponds to the nuclear spinning motion and inverse to the LARMOR precession, but they show a difference as opposed to holes in the orbitals contributing to the shielding. *C* and *D* differ from one another in the same manner as *A* and *B*, but they show an essential difference from the latter ones in the rotating direction of their orbitals, which is identical to the LARMOR precession and opposed to the nuclear spinning motion.

$= 1.2290$ rad., and equation 9 gives the value $\sigma_r' = 0.1030$ DP (corresponding to $\sum_i < \varphi_i >_r =$ $= 0.7310$ rad., in accordance with equation 5). A similar treatment applied, for example, in the case of PBr_3, for which we may assume a bond angle $\theta = 99.99°$ (see the following section), leads to $\varphi = 1.0855$ rad. and $\sigma' = 0.2165$ DP (corresponding to $\sum_i < \varphi_i > = 1.5365$ rad.). By substitution in equation 1′ it appears that the PBr_3 chemical shift has a negative sign, and the substitution in equation 2′ gives $\delta' = 0.227$ DP, hence $\delta = -227$ p.p.m. — exactly equal to the experimental value. The procedure has validity for all compounds of type *A*, but it does not apply to the compounds of type *B*. As an example selected at random, the bond angle θ of P_4 is 60°[5]; this leads to $\varphi = 0.6155$ rad. and, consequently, to a negative sign for δ. However, on the basis of the same equation (6) the angle φ may be also $\pi - 0.6155 = 2.5260$ rad. and, in fact, only this value leads to a positive sign for δ as found experimentally (see the following section). In other words, it appears the situation depicted as *B* in figure 1. The application of equation 9 gives the value $\sigma' = 0.4310$ DP (corresponding to $\sum_i < \varphi_i > =$ $= 3.0589$ rad.). Since $\sum_i < \varphi_i >_r = 0.7310$ rad. is chosen as reference, it seems to serve this desideratum only for the interval $0 - \pi/2$, whereas for the double interval, $0 - \pi$, the corresponding point of reference appears to be its double value. Thus

$$| \delta' | = a \, | \sum_i \overline{(\varphi_i)} - 2 \sum_i \overline{(\varphi_i)}_r | = 2 \, | \sigma' - 2\sigma_r' | \qquad (3')$$

This equation leads to the expected result for P_4 : $\delta' = 0.450$ DP (corresponding to $\delta = +450$ p.p.m. — the same as the experimental value). This latter procedure is valid for all compounds of type *B*.

the nuclear spin in a uniform external magnetic field, H, parallel to the z axis, designated as the symmetry axis of PX_3 or YPX_3 molecules. It is obvious that A and B do not differ from one another in the rotating direction of their orbitals, corresponding to the nuclear spinning motion and inverse to the Larmor precession. It must be pointed out that there is an arbitrary element in this descriptior, introduced by the choice of the nuclear magnetic moment μ with negative sign as discussion basis of the two types of compounds, A and B. It is also possible to consider C and D to the same purpose. A decision cannot be made between these two possibilities, but the convenience is useful to discuss their differences. The basic distinctive feature between A and B lies in the fact that they are opposed to holes in the orbitals contributing to the shielding.

For some molecules (as $PSCl_3$, $P_4S_4O_6$, $POCl_3$, $POBr_3$, and $PSBr_3$) equation 9 is not valid. In order to solve their cases, I resort to the idea that equation 6 with changed signs of the trigonometrical functions should be taken

$$3/(1+\cos\theta) = -2/\sin^2\varphi \qquad (12)$$

A similar, as for equation 6, treatment of this equation leads to the expression

$$3/(1+\cos\theta) = C' + a\,\mathrm{ctg}\,(2\sigma'/a) \qquad (13)$$

where C' is the integration constant. Since the value of C from equation 9 is smaller than 3, exactly 2.56615, it is expected that the value of C' would be symmetrical greater than 3, hence 3.43385. This value is indeed valid for equation 13 (see the following section), so that the wave-function asymmetry of the phosphorus atom in the molecules under discussion appears as a maximum for a bond angle θ of 97°06′.

Naturally, the following question is formulated: If it would be possible to explain the significance of the trigonometrical function changed signs? This may be interpreted as representing the inversion of the reference system of the phosphorus orbitals or, in other words, the inversion of the P^{31} nuclear spin. In quantum-mechanical language this means that for the P^{31} nucleus possessing a nuclear spin $I = 1/2$, the lower nuclear spin energy level (which has the nuclear magnetic quantum number $m = +1/2$ [9]) becomes the higher one ($m = -1/2$) and *vice versa*. If we consider the orbital rotating direction of the compounds of types A and B as corresponding to the nuclear spinning motion, the inversion of this motion leads to the situations depicted as C and D in figure 2. These differ from one another in the same manner as A and B, but they show an essential difference from the latter as regards the rotating direction of their orbitals, which is identical to the Larmor precession and opposed to the nuclear spinning motion. The discussion in the antepreceding paragraph about the arbitrary element in the adopted description may be recalled at this point with reference to the compounds of types C and D.

Since the compounds of type C are analogous, with opposed nuclear spin, to the compounds of type A, they could be expected to behave in an identical way with respect to their correlation between the chemical shift δ and the shielding parameter σ'. This because equation 10 applies to the compounds of type C as well as to the compounds of type A (see the following section). For the same reason it is expected that equation 11 will be valid also for the compounds of type D. This assumption is still far from verification since PX_3 or YPX_3 compounds of type D do not seem to be known.

The general conclusion derived from this theoretical study is that a P^{31} chemical-shift value does not represent a typical characteristic of a single molecule. It could be correlated with different bond angles or, in other words, with different types of compounds. There is convenient to call these types, noted as A, B, C, and D, *magnetic configurations*.

DETERMINATION OF BOND ANGLES

Since the calculation of chemical shifts implies very accurate bond-angle values and, moreover, the decision between the possible magnetic configurations, I resort to the converse problem of determination of bond angles from chemical-shift values in order to test equations 9 — 11, and 13. In table 1 measured bond-angle values are listed for some symmetrical phosphorus compounds and compared with calculated values.

Table 1

Comparison of calculated and observed values of bond angles

Molecule	H*	Value of δ[11] p.p.m.	Value of σ'** DP	Bond angle	Calculated value***	Observed value [5,6]	Method****
P_4	B	+450	0.4310	P—P—P	60.18°	60°	
PH_3	B	+240	0.3260	H—P—H	93.54°	93.36° ± 0.2°	M
$(CH_3)_3P$	B	+61	0.2365	C—P—C	98.94°	99.1° ± 0.2°	M
PBr_3	A	−227	0.2165	Br—P—Br	99.99°	101.5° ± 1.5°	E
PCl_3	A	−219	0.2125	Cl—P—Cl	100.20°	100.0° ± 0.3°	M
PI_3	A	−178	0.1920	I—P—I	101.35°	102° ± 2°	E
PF_3	A	−97	0.1515	F—P—F	104.05°	104° ± 4°	E
$PSCl_3$	C	−30	0.1180	Cl—P—Cl	100.75°	100.5° ± 1°	M
$P_4S_4O_6$	C	−16	0.1110	O—P—O	101.16°	101.5° ± 1°	E
$POCl_3$	C	−3	0.1045	Cl—P—Cl	101.43°	103.6° ± 2°	E
H_3PO_4	A	0	0.1030	O—P—O	109.46°	109° ± 1°—3°	
$POBr_3$	C	+102	0.0520	Br—P—Br	106.21°	108° ± 3°	E
$PSBr_3$	C	+112	0.0470	Br—P—Br	107.07°	106° ± 3°	E

* Magnetic configuration.

** These values are calculated from equations 10 (for magnetic configurations A and C) and 11 (for magnetic configuration B).

*** These values are calculated from equations 9 (for magnetic configurations A and B) and 13 (for magnetic configuration C). See the text concerning the limits of error.

**** The letters M and E designate bond-angle measurements from micro-wave spectroscopy and electron-diffraction studies, respectively.

The magnetic configuration for each compound is also indicated. It is to be emphasized that the magnetic configurations are chosen as to lead to the best agreement between the calculated and the observed values of bond angles. It is seen that the calculated values are closely related to the data from microwave spectroscopy, and it is likely that these values are more reliable than the electron-diffraction values. The lack of better agreement in the PBr_3 and $POCl_3$ cases is not particularly significant. The slight discrepancy is probably due to experimental errors in earlier determinations of bond angles from electron-diffraction studies.

Table 1 shows the calculated bond-angle value for one chemical shift value in each case of phosphorus compound. However, in the case of PH_3, for example, the chemical-shift value of +240 p.p.m.[11] is approximately the mean value of the measured shifts of +241 p.p.m. [1] and $+ 238 \pm 1$ p.p.m. [12] Since the PH_3 chemical-shift value lies between +241 and +237 p.p.m., the calculated bond-angle value can be expressed as $93.59° \pm 0.08°$. Such limits of error for the other compounds may be evaluated in the same way. These limits reflect only the uncertainty in the measured chemical shifts, and do not include other sources of error.

DISCUSSION

From the theoretical considerations, especially by carefully examining equations 9 — 11, several generalities can be concluded concerning the first two magnetic configurations, *A* and *B*. Thus, the X—P—X bond angles of the compounds of type *A* seem to lie between $109°28' > \theta > 99°44'$, corresponding to the predominating sp^3 hybridization of the phosphorus atom. This means that, according to equations 9 and 10, these compounds should have the following interval of chemical shifts : $\delta = + 1.0 \ldots 0.0 \ldots - 236.6$ p.p.m. In the case of the compounds of type *B* it results that $\theta < 99°44'$, which corresponds to the predominating p^3 -bonding of the phosphorus atom, and to $\delta > + 30.6$ p.p.m. (according to equations 9 and 11). It seems possible to assume that the net electronic charge at the phosphorus atom is zero for the pure p^3 -bonding ($\theta = 90°$; $\sigma' = 0.3615$ DP) and becomes +1 for the pure sp^3 hybrid ($\theta = 109° 28'$; $\sigma' = 0.1025$ DP). We might well expect that between the shielding parameter, σ', and the net electronic charge at the phosphorus atom, z_P, a linear relation must hold, as expressed by the equation

$$z_P = 1 - (\sigma' - 0.1025)/(0.3615 - 0.1025) \qquad (14)$$

This correlation has proved to have practical value in the calculation of electric dipole moments for some molecules of types *A* and *B*. [10] Since the chemical shift δ is defined as the difference in screening constants,

---

[11] For references see R.A.Y. JONES and A. R. KATRITZKY, *Angew. Chem.*, **74**, 60 (1962).

[12] J. R. VAN WAZER, C. F. CALLIS, J. N. SHOOLERY, and R. C. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5715 (1956).

$\delta = \sigma - \sigma_r$, it was generally assumed[13] that a positive value of δ corresponds to higher electronic screening than for the reference compound. It will be appreciated from equations 10, 11, and 14 that such an assertion is quite arbitrary. Obviously, in the case of the compounds of type *B* it appears that positive charge of the phosphorus decreases with increasing positive chemical shift, but the reverse is evident for the compounds of type *A* :

$$A\left\{\begin{array}{l}\theta = 109^\circ 28' \ldots\ldots 109^\circ 27'\,(H_3PO_4)\ldots 99^\circ 44'\\ \sigma' = 0.1025 \ldots\ldots 0.1030 \ldots\ldots 0.2213\ \mathrm{DP}\\ \delta = +1.0 \ldots\ldots 0.0 \ldots\ldots -236.6\ \mathrm{p.p.m.}\\ z_{\mathrm{P}} = +1.00 \ldots\ldots +0.99 \ldots\ldots +0.54\end{array}\right.$$

$$B\left\{\begin{array}{l}\theta = 99^\circ 44' \ldots\ldots 90^\circ 00' \ldots\ldots 60^\circ 00'\,(P_4)\\ \sigma' = 0.2213 \ldots\ldots 0.3615 \ldots\ldots 0.4310\ \mathrm{DP}\\ \delta = +30.6 \ldots\ldots +311.0 \ldots\ldots +450.0\ \mathrm{p.p.m.}\\ z_{\mathrm{P}} = +0.54 \ldots\ldots 0.00 \ldots\ldots -0.27\end{array}\right.$$

It appears that the adoption of magnetic configurations *A* and *B* is dependent on net electronic charges $+1.00 > z_{\mathrm{P}} > +0.54$ and $z_{\mathrm{P}} < +0.54$, respectively.

Similar generalities involving the interpretation of equations 10, 11, and 13 are to be made for the magnetic configurations *C* and *D*. Thus, the X–P–X bond angles of the compounds of type *C* appear to lie between $109^\circ 28' > \theta > 97^\circ 06'$, corresponding to predominant sp^3 hybridization of the phosphorus atom. According to equations 10 and 13, these compounds should have the following interval of chemical shifts : $\delta = +133.2 \ldots 0.0 \ldots -236.6$ p.p.m. For the compounds of type *D* it appears that $\theta < 97^\circ 06'$, which corresponds to predominant p^3 -bonding of the phosphorus atom, and to $\delta > +30.6$ p.p.m. (according to equations 11 and 13). Concerning these two magnetic configurations, *C* and *D*, it seems possible to assume that the net electronic charge at the phosphorus atom is $+1$ for the pure sp^3 -bonding ($\theta = 109^\circ 28'$; $\sigma' = 0.0365$ DP) and becomes $+2$ for the pure p^3 hybrid ($\theta = 90^\circ$; $\sigma' = 0.3615$ DP), so that the following equation might be between σ' and z_{P}

$$z_{\mathrm{P}} = 1 + (\sigma' - 0.0365)/(0.3615 - 0.0365) \qquad (15)$$

This correlation has also proved to have practical value in the calculation of electric dipole moments for some compounds of type *C*.[10] It will be appreciated from equations 10, 11, and 15 that positive charge of the phosphorus increases with increasing positive chemical shift for the magnetic configuration *D*, the reverse being evident for the magnetic configuration *C* :

---

[13] See, for example, J. A. Pople, W. G. Schneider, and H. J. Bernstein, "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance", McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1959, p. 88.

$$C\left\{\begin{array}{l}\theta\ = 109^\circ28'\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 97^\circ06'\\ \sigma' = 0.0365\ldots\ldots\ldots\ldots 0.2213\ \mathrm{DP}\\ \delta\ = +133.2\ldots0.0\ldots -236.6\ \text{p.p.m.}\\ z_P = +1.00\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots +1.57\end{array}\right.$$

$$D\left\{\begin{array}{l}\theta\ = 97^\circ06'\ldots\ldots\ldots\ldots 90^\circ00'\\ \sigma' = 0.2213\ldots\ldots\ldots\ldots 0.3615\ \mathrm{DP}\\ \delta\ = +30.6\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots +311.0\ \text{p.p.m.}\\ z_P = +1.57\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots +2.00\end{array}\right.$$

It appears that the adoption of magnetic configurations *C* and *D* is dependent on net electronic charges $+1.00 < z_P < +1.57$ and $z_P > +1.57$, respectively. The existence of PX_3 or YPX_3 molecules of type *D* seems improbable because of the high net charge involved at the phosphorus atom.

It is of great interest the fact that the first two magnetic configurations, *A* and *B*, seem to differ from the others, *C* and *D*, by the net electronic charges $z_P < +1$ and $z_P > +1$, respectively. An increase over $+1$ of net electronic charge at the phosphorus seems to cause the inversion of nuclear spin relative to the electron slip field. The two categories of phosphorus compounds might be considered as differing from one another in a similar way as, for example, Cu^+ from Cu^{2+}.

For PX_3 and YPX_3 molecules having a net charge lower than $+1$ at the phosphorus atom, *a priori* calculations of chemical shifts from bond angle values are possible in the following way. The use of equation 9 gives the value of σ'. In order to calculate the value of δ, equations 10 and 11 will be applied for $\theta > 99^\circ44'$ and $\theta < 99^\circ44'$, respectively. The procedure is analogous for molecules having a net charge higher than $+1$ at the phosphorus atom, but it requires the use of equation 13 instead of equation 9 and to consider $97^\circ06'$ instead of $99^\circ44'$. In the absence of the knowledge of the net charges at the phosphorus atom the method is ambiguous especially for molecules with $\theta > 99^\circ44'$. The usual molecules with $\theta < 99^\circ44'$ have net charges lower than $+1$ at the phosphorus atom.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 961–964 (1965)

NOUVELLE MÉTHODE POUR DÉTERMINER LE POIDS MOLÉCULAIRE DES LIQUIDES

VASILE POPOVICI

I.P.C.M.C., Bucarest

Reçu le 13 février 1965

On propose une nouvelle formule pour déterminer le poids moléculaire des liquides, fondée sur des considérations thermodynamiques précises. Cette relation est une fonction de plusieurs constantes caractéristiques (coefficient de dilatation, coefficient de compressibilité isotherme, poids spécifique, coefficient de variation de la tension de vapeur) que l'on peut déterminer directement en phase liquide sans que la vaporisation du liquide soit nécessaire. Pour les liquides normaux les vérifications numériques sont très exactes.

1. Pour déterminer le poids moléculaire des liquides on utilise surtout les méthodes basées sur la mesure de la densité de vapeur (ce qui représente en réalité la détermination du poids moléculaire de la vapeur), ou d'autres méthodes basées sur la détermination de la chaleur de vaporisation.

Toutes ces méthodes nécessitent la vaporisation complète du liquide considéré.

Lorsqu'il s'agit de liquides volatils ou thermo-stables, les méthodes ci-dessus ne présentent pas de difficultés, mais pour les liquides à point d'ébullition élevé, la vaporisation complète est assez difficile à réaliser ; enfin, il existe beaucoup de liquides qui se décomposent assez facilement même avant d'arriver à leur point d'ébullition.

Le poids moléculaire de ces liquides se détermine indirectement, à partir de leur tension superficielle, en utilisant diverses formules à constantes empiriques, ou bien par les méthodes connues, cryoscopique, ébullioscopique, etc., qui donnent de bons résultats surtout pour les corps solides dissous.

2. Nous nous proposons de trouver une relation générale exacte donnant l'expression du poids moléculaire des liquides, en fonction de quelques constantes que l'on peut déterminer directement en phase liquide, sans qu'il soit nécessaire la vaporisation du liquide.

Cette relation a la forme suivante :

$$M = R\frac{\beta}{\alpha}\,d\,(T_r - 1),$$

où

R désigne la constante des gaz parfaits, exprimée en $\dfrac{\text{kg. cm}}{\text{mol. deg.}}$;

β — le coefficient de compressibilité isotherme $\dfrac{1}{v}\cdot\left(\dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}\right)_p$, exprimé en $\dfrac{\text{cm}^2}{\text{kg}}$;

α — le coefficient de dilatation thermique : $\dfrac{1}{v}\left(\dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}\right)_p$,

r — le coefficient thermique de la tension de vapeur : $\dfrac{1}{p}\,\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$;

d — le poids spécifique exprimé en g/cm^3.

Bien entendu, toutes ces constantes caractéristiques doivent être déterminées à la même température.

La démonstration complète de cette formule a été donnée dans un travail antérieur concernant certaines relations entre les constantes physiques des liquides. [1]

3. Nous donnerons ci-dessous une démonstration résumée de cette relation.

On sait que la chaleur de vaporisation interne, q, peut être exprimée de la manière suivante :

$$q = \int_{v}^{\infty} \pi \mathrm{d}v,$$

où π est la pression interne du liquide considéré.

Il s'agit, bien entendu, des liquides dits idéals ou «standard », c'est-à-dire des liquides normaux, loin de leur point critique.

Dans ces conditions, $\pi = K/v^2$ et, par conséquent, $q = \dfrac{K}{v}$, ce qui mène à la relation $q = \pi v$.

D'autre part, la chaleur de vaporisation totale, Q, représente la somme de la chaleur de vaporisation interne, q, et de la chaleur de vaporisation externe, c'est-à-dire le travail effectué par la vapeur en augmentant son volume depuis v, volume du liquide, jusqu'à V, volume de la vapeur, à la pression constante P (tension de vapeur).

---

[1] Popovici, V., *Revue Roumaine Phys.*, **9**, 963–976 (1964).

Pour un liquide à l'état idéal, ce travail est donné par l'expression $\frac{RT}{M}$, donc :

$$Q = \pi v + \frac{RT}{M}$$

Mais la pression interne π peut être exprimée sous la forme

$$\pi = T \frac{\alpha}{\beta} v,$$

par conséquent

$$Q = \frac{T\alpha}{\beta} v + \frac{RT}{M} \cdot$$

En égalant cette relation avec l'équation bien connue de Clausius-Clapeyron :

$$Q = T \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} (V - v),$$

mise sous la forme :

$$Q = \frac{RT^2}{M} \cdot \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} \cdot \frac{1}{p},$$

(cas des liquides idéals), on obtient :

$$\frac{T\alpha}{\beta} v + \frac{RT}{M} = \frac{RT^2}{M} \cdot \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} \cdot \frac{1}{p};$$

enfin, en tenant compte que $\frac{1}{p} \cdot \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = r,$

on obtient finalement la formule initiale :

$$M = R \frac{\beta}{\alpha} d (T_r - 1).$$

4. En vérifiant cette relation pour de nombreux liquides, on constate que les liquides normaux (connus généralement sous le nom de liquides non associés) donnent des résultats très exacts.

Enfin, à l'aide de la relation ci-dessus on peut suivre la variation du poids moléculaire avec la température, même pour les liquides dits « associés », en déterminant les constantes nécessaires aux diverses températures.

Il va de soi que les trois constantes α, β et r doivent être déterminées très exactement et à la même température, ou bien elles peuvent être rapportées à la même température à l'aide des relations démontrées dans le travail mentionné.

La vérification numérique de cette relation pour une série de liquides normaux est donnée dans le tableau 1 et pour quelques liquides associés dans le tableau 2.

Toutes les constantes caractéristiques ont été déterminées à 20°, ou réduites à cette température ainsi que nous l'avons précisé ci-dessus.

Nous avons indiqué les températures d'ébullition assez élevées de quelques liquides non volatils (tabl. 1), dont on a déterminé le poids moléculaire à l'aide de cette formule, sans être obligés de les vaporiser.

Tableau 1

Liquide	*M*	*M* calculé	Point d'ébullition
Ether éthylique	74	74	
Tétrachlorure de carbone	154	152	
Chloroforme	119	117	
Bromure d'éthyle	109	107	
Iodure d'éthyle	156	152	
o — xilène	106	104	
Benzène	78	79	
Toluène	92	93	
Ciclohexane	84	81	
Fluorbenzène	96	97	
Tétrachlorure de silicium	170	174	
Chlorbenzène	113	111	132
Ethylbenzène	106	104	136
Brombenzène	157	158	156
Aniline	93	91	184
Nitrobenzène	123	120	211

Tableau 2

Liquide	*M*	*M* calculé
Acétone	58	68
Alcool méthylique	32	98
Alcool éthylique	46	107
Eau	18	342

Voici quelques exemples de calcul numérique : Ether éthylique à 20° ; $\alpha = 0{,}00162$; $\beta = 0{,}000186$; $d = 0{,}713$; $r = 0{,}037$; M calculé $= 74$.

Bromure d'éthyle à 18° ; $\alpha = 0{,}00142$; $\beta = 0{,}000122$; $d = 0{,}147$; $r = 0{,}038$; M calculé $= 107$.

Les poids moléculaires des liquides associés que nous avons calculés avec la même formule (tabl. 2) à la température de 20°, sont supérieurs aux poids moléculaires des molécules simples, ce qui justifie la notion d'« association moléculaire » ; en réalité il s'agit d'un poids moléculaire moyen des particules, à partir duquel on peut calculer le degré d'association.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 965–971 (1965)

ÉTUDE DU SYSTÈME ACIDE BORIQUE-SALICYLALDOXIME EN SOLUTIONS AQUEUSES

RALUCA RIPAN, GABRIELA KISS-IMREH et ZOLTÁN SZÉKELY

Institut de Chimie de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Filiale de Cluj

Reçu le 8 février 1965

On a étudié spectrophotométriquement le système salicylaldoxime-acide borique (resp. borax). On a constaté la formation d'un seul complexe incolore ayant le maximum d'absorption à $\lambda = 282$ nm resp. 322 nm, au domaine de stabilité entre pH = 7,10–11,47. Au moyen d'une méthode semblable à celle de W. D. Kingery on a calculé le rapport stœchiométrique entre les composants, $n = 1{,}08$ et la constante d'instabilité à 20,0°, $k_n = (3{,}0 \pm 0{,}2).10^{-3}$.

L'acide borique forme des complexes avec les combinaisons organiques du type des polyalcools et des *o*-oxyacides, propriété connue dans la littérature.[1]

Au cours de la détermination des constantes de dissociation de la salicylaldoxime par voie spectrophotométrique, en employant comme tampon une solution de borax 0,05 M, [2] nous avons observé que le borax réagit avec la salicylaldoxime. A la suite de cette observation nous avons entamé l'étude du système acide borique-salicylaldoxime, en solutions aqueuses, par différentes méthodes physico-chimiques.

SOLUTIONS ET APPAREILLAGE

Solutions d'acide borique préparées à partir de H_3BO_3 Sörensen Feinchemie KG Sebnitz. La concentration de la solution a été déterminée volumétriquement.

Solutions de borax préparées à partir de $Na_2B_4O_7.10\ H_2O$ *p.a.* Union Chimique Belge SA. La concentration de la solution a été déterminée volumétriquement.

Solutions de salicylaldoxime préparées à partir de salicylaldoxime p.a. Chinoin recristallisée deux fois dans de la benzine d'extraction et un peu de benzène. La pureté de la substance a été vérifiée par l'analyse du carbone et de l'azote. Les solutions de salicylaldoxime ont toujours été fraîchement préparées, avec une teneur d'environ 1 % d'alcool.

---

[1] P. H. Hermans, *Z. anorg. Chem.*, **142**, 83, 399 (1925) ; A. Schäfer, *Z. anorg. Chem.*, **250**, 127 (1942).

[2] R. Ripan, Z. Székely et G. Kiss, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **12**, 201 (1961).

Le tampon employé dans le domaine de $pH = 8,00-10,00$ a été préparé d'une solution de NH_4OH 0,2 *M* et NH_4Cl 0,2 *M*.

Les mesures spectrophotométriques ont été exécutées avec un spectrophotomètre enregistreur Beckman DK-2A dans des cuves thermostatées à $20° \pm 0,2°$, parce que la stabilité du complexe formé dans le système étudié varie beaucoup avec la température. Les mesures potentiométriques étaient exécutées à l'aide d'un pH-mètre MV 11 de la firme Clamann et Grahnert Dresde et les mesures conductimétriques avec un pont Wheastone. Comme source de courant on a utilisé un générateur de fréquence hertzienne et comme indicateur nul, un amplificateur à « œil magique ».

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Afin de révéler l'existence de certains complexes formés entre l'acide borique et la salicylaldoxime et les conditions de formation de ceux-ci, on a entrepris, avant tout, une étude spectrophotométrique.

Dans des buts d'orientation on a commencé par enregistrer les spectres d'absorption des composants (l'acide borique, respectivement la salicylaldoxime) dans un domaine large de pH ($pH = 1 - 14$).

On a tracé ensuite les courbes d'extinction des mélanges de salicylaldoxime-acide borique. On a préparé trois séries de mélanges. Dans chaque série la concentration de la salicylaldoxime était constante, à savoir $2,5.10^{-4}$ *M*, 1.10^{-4} *M* et $3,3.10^{-5}$ *M*; la concentration de l'acide borique variait de manière à ce que le rapport molaire entre les composants varie de 1 à 500 (1 : 1, 1 : 20, 1 : 100, 1 : 500). Le pH des prises de chaque série variait entre $pH = 1 - 14$. Les prises ont été préparées suivant la manière habituelle : dans un ballon jaugé de 50 ml on mélangeait des solutions de salicylaldoxime, d'acide borique, quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou d'une solution d'hydroxyde de sodium, et l'on obtenait de la sorte de solutions de différents pH. Dans le domaine de $pH = 8 - 10$ on a employé un tampon de NH_4OH-NH_4Cl. Les spectres des mélanges d'un certain rapport et pH étaient comparés avec la courbe d'extinction de la salicylaldoxime, de la même concentration et du même pH.

De la suite des séries de courbes nous en présentons quelques-unes, qui sont plus significatives (fig. 1, 2, 3).

L'analyse des courbes d'absorption obtenues porte aux conclusions suivantes :

— Le domaine de longueur d'onde le plus adéquat pour l'étude de ce système se trouve entre $\lambda = 230-400$ nm, parce que, dans cet intervalle, l'acide borique n'absorbe pratiquement pas et que la courbe d'extinction du complexe formé est caractéristique.

— Dans ces conditions il se forme dans le système étudié une seule combinaison incolore.

— Le domaine d'existence de la combinaison formée est entre $pH = 7,10 - 11,47$, ayant la stabilité maximale entre $pH = 8,80-9,40$ (fig. 4).

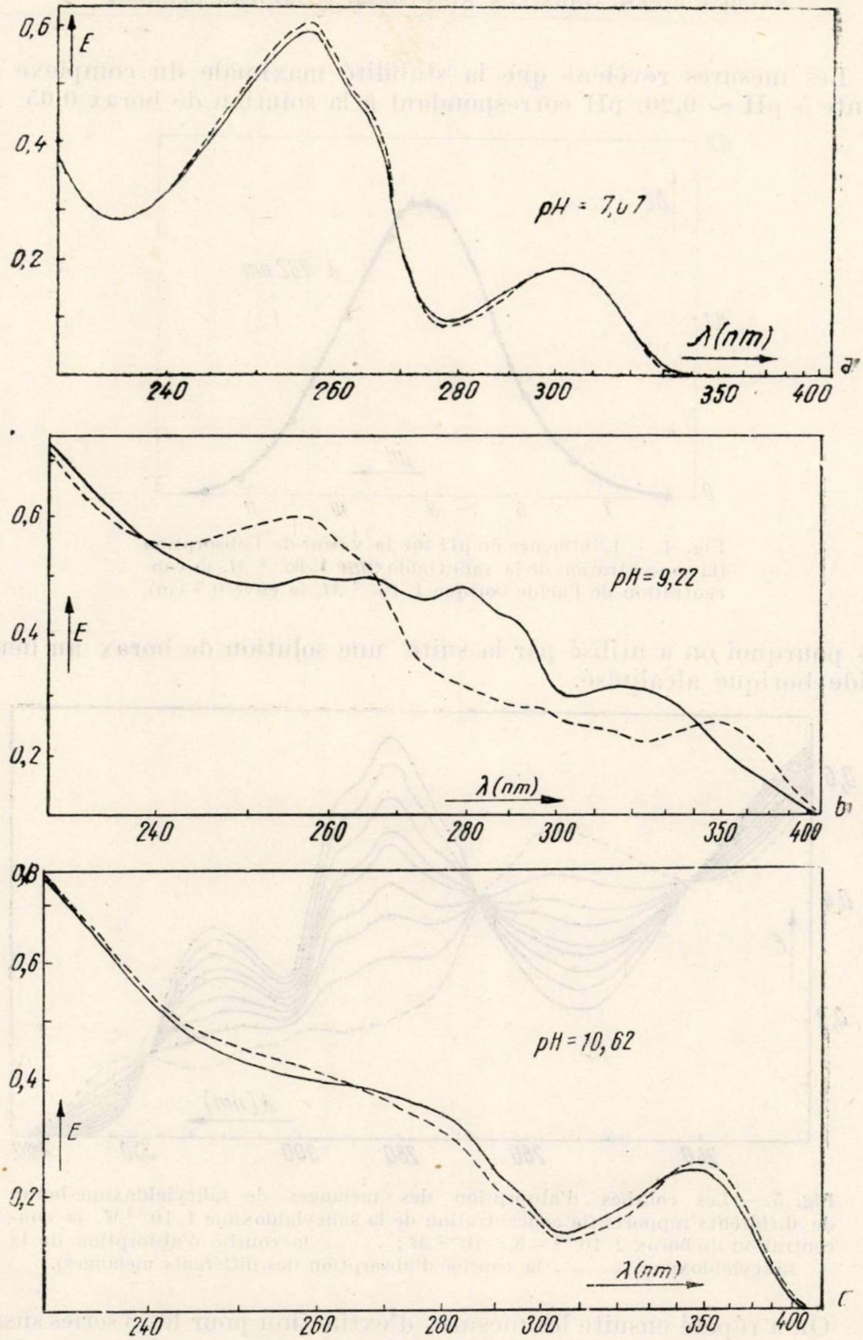


Fig. 1–3. — Les courbes d'absorption des mélanges de salicylaldoxime-acide borique (1 : 100), la concentration de la salicylaldoxime $1.10^{-4}M$, la concentration de l'acide borique $1.10^{-2}M$, la cuve 0,5 cm (– – – – la courbe d'absorption de la salicylaldoxime, ——— la courbe d'absorption du mélange).

Les mesures révèlent que la stabilité maximale du complexe est atteinte à pH ~ 9,20, pH correspondant à la solution de borax 0,05 *M* ; c'est pourquoi on a utilisé par la suite une solution de borax au lieu de l'acide borique alcalinisé.

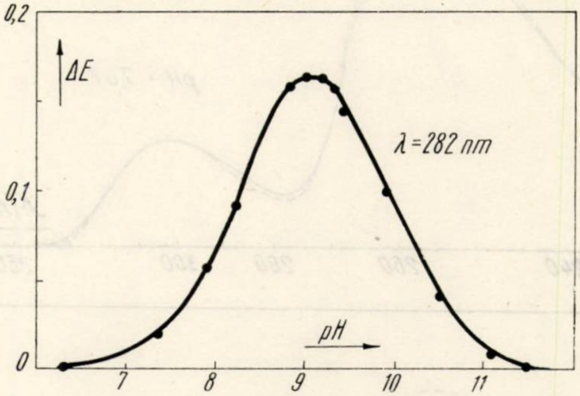


Fig. 4. — L'influence du pH sur la valeur de l'absorption (la concentration de la salicylaldoxime 1.10^{-4} *M*, la concentration de l'acide borique 1.10^{-2} *M*, la cuve 0,5 cm).

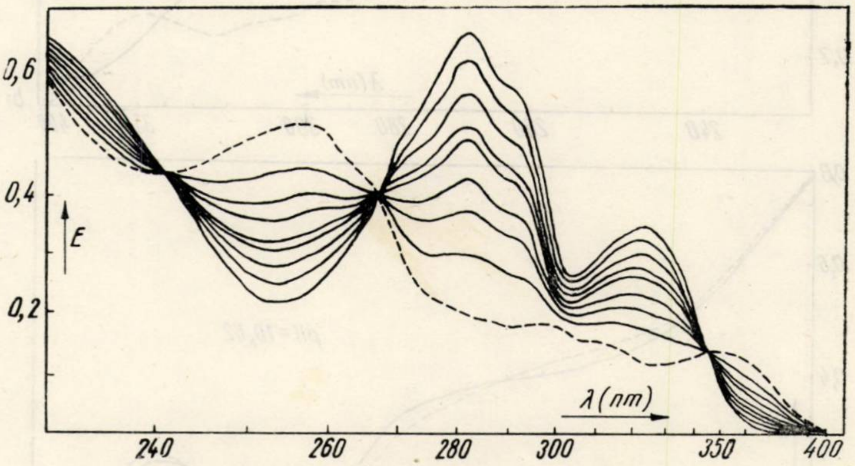


Fig. 5. — Les courbes d'absorption des mélanges de salicylaldoxime-borax de différents rapports (la concentration de la salicylaldoxime 1.10^{-4}*M*, la concentration du borax 2.10^{-3} — $8{,}8 \cdot 10^{-2}$ *M* ; – – – – la courbe d'absorption de la salicylaldoxime, ——— la courbe d'absorption des différents mélanges).

On a répété ensuite les mesures d'extinction pour les 3 séries susmentionnées, en préparant divers mélanges au rapport croissant en borax, même jusqu'au rapport salicylaldoxime : borax = 1 : 880, en maintenant le pH de chaque épreuve à 9,20, avec un tampon de NH_4OH 0,2 *M* et

NH_4Cl 0,2 *M* et $\mu = 0{,}15$, et en mesurant l'extinction des mélanges. A la fig. 5 nous consignons une série de ces courbes d'absorption.

L'allure de ces courbes confirme également le fait qu'il se forme un seul complexe dans ce système, à savoir un complexe assez instable, parce que même à un excès de ~ 900 le borax n'atteint pas l'extinction maximale. La courbe d'absorption du complexe formé a deux maximums dans l'intervalle étudié, à $\lambda = 282$ nm, respectivement à 322 nm, et 3 points isobestiques à $\lambda = 342{,}9$; 266,8 ; 239,2 nm.

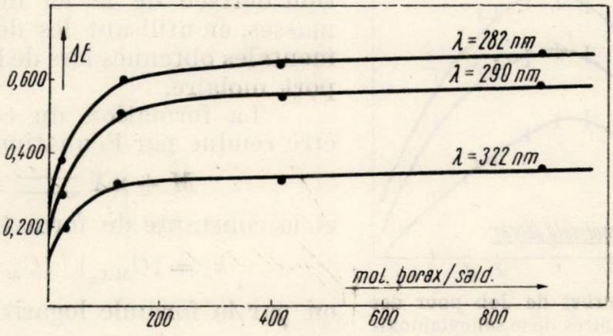


Fig. 6. — La variation de l'extinction en fonction du rapport molaire salicylaldoxime/borax, pH = 9,20, concentration de la salicylaldoxime $1 \cdot 10^{-4}$ *M*, la cuve 0,5 cm.

La même conclusion se dégage aussi de l'aspect des courbes obtenues par la méthode du rapport molaire [3] à $\lambda = 282$, 290 et 322 nm, c'est-à-dire aux longueurs d'onde où l'extinction du complexe formé atteint sa valeur maximale (fig. 6).

Les résultats obtenus permettent de constater que pour calculer la composition stœchiométrique et la constante de stabilité du complexe formé on ne peut pas employer la méthode de Job, quoiqu'il existe un seul complexe dans le système. Néanmoins, pour des données d'orientation nous avons appliqué la méthode de la variation continue [4] pour quelques séries isomolaires à différentes longueurs d'onde ($\lambda = 320$, 295, 290 nm), à pH = 9,20 (fig. 7).

Ces courbes sans maxima prononcés nous fournissent certaines indications sur la composition stœchiométrique du complexe, à savoir probablement 1 : 1, et elles confirment le fait déjà observé que le complexe formé est instable.

Pour le calcul du rapport stœchiométrique entre composants ainsi que de la constante de formation, il existe dans la littérature de spécialité une série de méthodes de calcul dérivées de la loi de l'action des masses, tenant compte de l'applicabilité de la loi de Beer. L'une des méthodes les plus générales pour la résolution du problème appartient à W. D. Kingery et D. N. Hume.[5]

---

[3] I. H. Joe et H. L. Jones, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **16**, 111 (1944).

[4] P. Job, *Ann. de Chimie*, (2), **9**, 113 (1928).

Dans le travail présent, compte tenu des propriétés du système étudié, on a employé une méthode semblable à celle de Kingery, fondée sur la résolution graphique d'une équation dérivée de la loi de l'action des masses, en utilisant les données expérimentales obtenues lors de l'étude du rapport molaire.

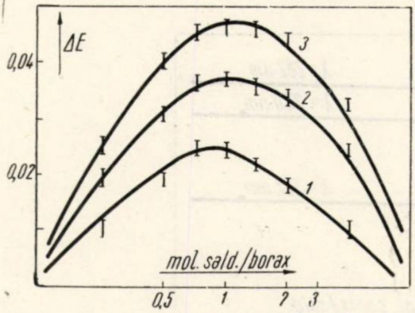


Fig. 7. — Les courbes de Job pour des solutions équimolaires de la salicylaldoxime et du borax, pH = 9,20 (tampon $NH_4OH + NH_4Cl$), la concentration des solutions 1.10^{-3} *M.* Courbes : *1*, λ = 320 nm ; *2*, λ = 295 nm ; *3*, λ = 290 nm.

La formation du complexe peut être rendue par l'équation :

$$M + nX \rightleftarrows MX_n$$

et la constante de formation, k_n, par :

$$k_n = (C_{MX_n}) \,/\, (C_M \,.\, C_x^n)$$

ou par la formule logarithmique :

$$\log (C_{MX_n} / C_M) = \log k_n + n \log C_X.$$

La représentation $\log (C_{MX_n}/C_M)$ par rapport à $\log (C_X)$ dans le cas de l'applicabilité de la méthode et pour une valeur correspondante de « *n* » donne une ligne droite de l'inclinaison de laquelle on peut calculer la valeur de « *n* », et l'intersection avec l'abscisse indique la valeur k_n.

La résolution de cette équation réclame les données suivantes : les concentrations du complexe et des composants, de même que leurs extinctions pour certains rapports de concentrations à une longueur d'onde donnée. Toutes ces données peuvent être déterminées expérimentalement, sauf la concentration du complexe, qui peut être calculée de l'extinction du complexe, obtenue par l'extrapolation de l'extinction des mélanges, quand la concentration du ligand touche à l'infini.

En remplaçant les valeurs obtenues expérimentalement, dans ces équations, et supposant que la valeur de $n = 1$, on a obtenu une ligne droite (fig. 8).

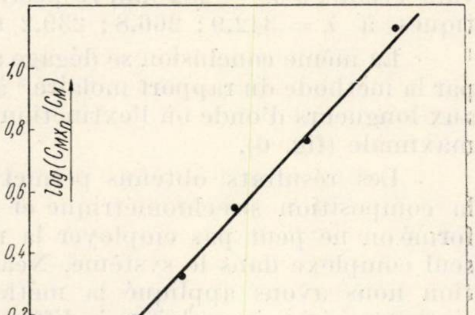


Fig. 8. — La détermination de la constante de formation.

En calculant à l'aide de la méthode des plus petits carrés la valeur de « *n* » et de k_n pour les 3 séries de dfifférentes concentrations de salicylaldoxime à 7 longueurs d'onde ($\lambda = 325, 322, 320, 290, 289, 282, 281$ nm), nous avons obtenu comme valeur moyenne pour $n = 1{,}08$ et $k_n = (3{,}0 \pm 0{,}2).10^{-3}$. La structure du complexe fera l'objet d'un travail ultérieur.

---

[5] W. D. Kingery et D. N. Hume, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2393 (1949).

Outre cette étude spectrophotométrique, nous avons abordé aussi une étude conductimétrique et potentiométrique, vu le fait que les complexes formés à la suite de l'interaction de l'acide borique avec des *o*-dioxy-combinaisons sont des acides forts et que, par conséquent, ils peuvent être mis en évidence à la suite de la modification de la conductibilité ou du pH. [6]

Afin de déceler l'existence du complexe, on a fait divers essais conductimétriques, à savoir : on a préparé des échantillons dont la concentration en acide borique était constante (0,03 *M*), tandis que la concentration de la salicylaldoxime augmentait progressivement ; c'est ainsi que nous avons obtenu des mélanges au rapport de 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 entre les composants et les échantillons étaient titrés par de l'hydroxyde de sodium 0,4 *M*. Il ressort des titrages de ces mélanges qu'au moyen de la méthode conductimétrique on ne peut pas mettre en évidence la formation du complexe, parce que le système se comporte comme un mélange de deux acides de force égale (pK_1 (salicylaldoxime) $= 9{,}34$,[2] pK_1 (acide borique) $= 9{,}23$ [7]). La courbe conductimétrique indique seulement l'utilisation d'une quantité d'hydroxyde de sodium égale au volume nécessaire au titrage de chaque composant en partie.

On a essayé aussi d'autres types de titrages conductimétriques : on a titré notamment des solutions de salicylaldoxime (0,01 *M*) directement avec du borax (0,125 *M*), puis inversement ; on a titré le salicylaldoximate de sodium et de lithium par du borax ; on a mesuré la conductibilité spécifique des composants en partie, puis celle des mélanges à différentes concentrations, mais ces essais n'ont donné, eux non plus, une indication sur la formation du complexe.

Il en a été de même des titrages potentiométriques, qui n'ont pas mis en évidence l'existence du complexe.

L'échec de ces mesures s'explique par le fait que le complexe formé est instable et que le domaine d'existence du complexe se trouve dans un domaine de pH assez restreint, même aux valeurs où les composants ont un effet de tamponnement prononcé.

---

[6] A. Deutsch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1637 (1949).

[7] B. B. Owen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 1695 (1934) ; G. G. Manov, N. J. de Lollis et J. F. Acree, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **33**, 287 (1944).

Revue Roumaine de Chimie 10, 973–977 (1965)

COMPOSÉS NOUVEAUX DE L'YTTERBIUM AVEC DES ACIDES ORGANIQUES

P. SPACU et MARIA MAVRODIN

Section de Chimie des Lanthanides Centre de Chimie
Inorganique de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Bucarest

Reçu le 21 janvier 1965

Dans la première partie de l'étude on présente une série de composés nouveaux de l'ytterbium avec des acides organiques mono- et dibasiques (l'acide chloromandélique, bromomandélique, mucique, adipique, dioxymaléique et saccharique). Dans la seconde partie de l'étude on utilise l'acide chloromandélique comme réactif pour doser et séparer l'ytterbium du samarium et de l'europium. Comme réactifs de dosage de l'Yb on a utilisé aussi les acides bromomandélique et mucique.

En continuant les recherches sur une série de nouveaux composés des Y, La, Ce,[1] Pr, Nd,[2] Eu, Ho,[3] Er, Sm, Gd[4] avec des acides organiques, on a synthétisé et étudié, du point de vue chimique et du point de vue de la solubilité, dans la première partie de cette étude, de nouveaux composés de l'ytterbium.

On a utilisé pour les synthèses uniquement les acides qui, dans les recherches antérieures, ont prouvé des possibilités d'application à la séparation et au dosage, tels que : l'acide chloromandélique, bromomandélique, mucique, adipique, dioxymaléique et saccharique.

Certaines propriétés analytiques importantes des composés synthétisés, telles que la solubilité très réduite dans l'eau ou le comportement à l'égard de certains agents complexants, ont permis d'établir, dans la seconde partie de l'étude, les conditions pour le dosage de l'Yb et pour sa séparation du samarium et de l'europium.

---

[1] P. Spacu, E. Antonescu, M. Mavrodin et S. Şerban, *Studii şi Cercetări Chim., Acad. R.P.R.*, **10**, 163 (1962).

[2] P. Spacu, E. Antonescu, M. Mavrodin et S. Şerban, *Studii şi Cercetări Chim., Acad. R.P.R.*, **11**, 385 (1963).

[3] P. Spacu, S. Ploştinaru et E. Antonescu, *Studii şi Cercetări Chim., Acad. R.P.R.*, **12**, 413 (1964).

[4] P. Spacu, E. Antonescu et S. Ploştinaru, *Studii şi Cercetări Chim., Acad. R.P.R.*, **13**, 519 (1965).

A. I. COMPOSÉS AVEC DES ACIDES MONOBASIQUES

Chloromandélate d'ytterbium

On effectue la synthèse en traitant un sel soluble d'ytterbium avec une solution aqueuse, concentrée, d'acide chloromandélique, portée au pH = 5, avec du NH_4OH.

On obtient tout de suite un précipité blanc, volumineux, de chloromandélate d'ytterbium, pratiquement insoluble dans l'eau, dans les solvants organiques et dans la solution complexante de glycocolle.

Les données de l'analyse chimique, effectuée sur le composé séché dans le vide sur P_2O_5, ont établi pour le chloromandélate d'Yb, la formule :

$$Yb\,[C_6H_4ClCH\,(OH)COO]_3$$

Résultats de l'analyse chimique :

Calculé : Yb 23,71 ; C 39,47 ; H 2,46 %

Trouvé : Yb 23,64 ; C 39,30 ; H 2,95 %

Bromomandélate d'ytterbium

On a réalisé la synthèse de façon analogue à celle du chloromandélate.

Le bromomandélate de l'ytterbium est un composé blanc, pulvérulent, pratiquement insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques.

L'analyse du composé, effectuée après l'avoir séché dans le vide, sur P_2O_5, conduit à la formule :

$$Yb\ [C_6H_4BrCH(OH)COO]_3$$

Résultats de l'analyse chimique :

Calculé : Yb 20,05 ; C 33,37 ; H 2,08 %

Trouvé : Yb 19,90 ; C 33,25 ; H 2,65 %

II. COMPOSÉS AVEC DES ACIDES DIBASIQUES

Le composé de l'ytterbium avec l'acide mucique

On a réalisé la synthèse en traitant, à froid, une solution aqueuse, contenant les ions d'ytterbium, avec une solution aqueuse 2 % d'acide mucique (on prépare le réactif en dissolvant l'acide mucique avec NH_4OH, jusqu'au pH = 5,5).

On obtient tout de suite un précipité cristallin, blanc, pratiquement insoluble dans l'eau.

La formule établie par l'analyse chimique est :

$$Yb_2(C_6O_8H_8)_3 \cdot 10\ H_2O.$$

Résultats de l'analyse chimique :

Calculé : Yb 30,08 ; C 18,77 ; H 3,82 %

Trouvé : Yb 30,15 ; C 18,90 ; H 4,15 %

Le composé de l'ytterbium avec l'acide adipique

On le prépare en traitant la solution qui contient les ions d'ytterbium avec une solution d'acide adipique, portée au pH = 5, avec du NH_4OH.

En agitant fortement, pendant quelques minutes, on obtient l'adipate d'ytterbium, précipité blanc, cristallin, peu soluble dans l'eau et dans les solvants organiques.

La formule chimique établie par l'analyse est :

$$Yb_2(C_6H_8O_4)_3.3H_2O$$

Résultats de l'analyse chimique :
Calculé : Yb 41,58 ; C 25,95 ; H 3,64 %
Trouvé : Yb 41,50 ; C 25,80 ; H 3,95 %

Le composé de l'ytterbium avec l'acide dioxymaléique

On l'obtient en traitant à froid, par agitation, la solution aqueuse, acide (pH = 3,5), qui contient les ions d'ytterbium, avec une solution aqueuse, saturée d'acide dioxymaléique, portée au pH = 3,5, avec du NH_4OH.

Ayant ajouté le réactif, on constate immédiatement la formation d'un précipité blanc, le dioxymaléate d'ytterbium, pratiquement insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques.

La précipitation dans un milieu fortement acide (pH = 2) n'est pas à recommander parce qu'elle favorise la dissolution d'une partie du dioxymaléate d'ytterbium ; en même temps un pH faiblement acide (approx. 5) présente l'inconvénient d'aboutir à la formation des précipités très fins et difficiles à filtrer.

Étant donné que la solution aqueuse d'acide dioxymaléique est peu stable, on doit toujours employer un réactif fraîchement préparé.

La formule établie par l'analyse chimique est :

$$Yb_2[OOC.C(OH) = C(OH).COO]_3.2H_2O$$

Résultats de l'analyse chimique :
***Calculé* : Yb 42,06 ; C 17,55 ; H 1,21 %**
***Trouvé* : Yb 42,15 ; C 17,70 ; H 1,55 %**

Les tentatives de synthèse du saccharate d'ytterbium ont démontré que, dans un excès d'acide, le saccharate précipité au commencement se dissout, en formant probablement un composé complexe.

B. L'insolubilité dans l'eau des composés de l'ytterbium avec les acides chloromandélique, bromomandélique et mucique ont permis d'établir certaines méthodes de dosage quantitatif de l'ytterbium, en utilisant comme réactif de précipitation les acides mentionnés ci-dessus.

Dans une étude antérieure on a présenté une méthode de dosage de l'ytterbium en utilisant comme réactif l'acide dioxymaléique.[5]

MÉTHODE DE TRAVAIL

On traite à froid les solutions contenant les ions d'ytterbium, en agitant, avec la solution saturée du réactif (l'acide chloromandélique, bromomandélique ou mucique), portée au pH = = 5, avec du NH_4OH.

On filtre le précipité qu'on obtient, on le lave avec de l'eau contenant une quantité du réactif de précipitation, on le calcine et on le pèse sous forme d'oxyde (Yb_2O_3).

Les tableaux 1, 2 et 3 présentent les résultats obtenus :

---

[5] P. Spacu et M. Mavrodin, *Studii şi Cercetări Chim.*, *Acad. R.P.R.* **13**, 417 (1965).

Tableau 1

Dosage gravimétrique de l'ytterbium avec l'acide chloromandélique

N°	Yb_2O_3 soumis à l'analyse g	Yb_2O_3 pesé g	Différence g	Différence %
1	0,01313	0,01313	−0,00002	−0,15
2	0,02635	0,02630	−0,00005	−0,18
3	0,05270	0,05260	−0,00010	−0,18
4	0,06585	0,06590	+0,00005	+0,07
5	0,07992	0,07985	−0,00007	−0,08

Tableau 2

Dosage gravimétrique de l'ytterbium avec l'acide bromomandélique

N°	Yb_2O_3 soumis à l'analyse g	Yb_2O_3 pesé g	Différence g	Différence %
1	0,01317	0,01315	−0,00002	−0,15
2	0,02635	0,02630	−0,00005	−0,18
3	0,03951	0,03950	−0,00001	−0,025
4	0,05270	0,05260	−0,00010	−0,18
5	0,06585	0,06580	−0,00005	−0,07

Tableau 3

Dosage gravimétrique de l'ytterbium avec l'acide mucique

N°	Yb_2O_3 soumis à l'analyse g	Yb_2O_3 pesé g	Différence g	Différence %
1	0,01317	0,01320	+0,00003	+0,22
2	0,01975	0,01970	−0,00005	−0,25
3	0,02635	0,02630	−0,00005	−0,18
4	0,03952	0,03950	−0,00002	−0,05
5	0,05270	0,05265	−0,00005	−0,09

Obs. La solution de $YbCl_3$, soumise à l'analyse, a la concentration = 0,01317 g Yb_2O_3/cm^3.

En examinant les données des tableaux 1, 2 et 3 on constate que la précision des méthodes est la même, en moyenne − 0,15%.

Dans le but de séparer l'ytterbium des autres terres rares, on a étudié le comportement des composés de l'ytterbium, mentionnés ci-dessus, à l'égard des solvants et des différents agents complexants.

À la suite des études effectuées, on a constaté que le chloromandélate d'ytterbium se comporte d'une façon différente à l'égard du glycocolle en comparaison avec le chloromandélate d'europium et de samarium.

Lorsqu'on ajoute du glycocolle, le chloromandélate de samarium et d'europium se dissout. en formant des complexes solubles, tandis que le chloromandélate d'ytterbium reste insoluble.

MÉTHODE DE TRAVAIL

On traite le mélange de chloromandélates d'ytterbium, de samarium et d'europium, en agitant, avec une solution aqueuse, bouillante de glycocolle 20 %.

Pour que la séparation soit efficace il est nécessaire que la précipitation des chloromandélates ait lieu au pH = 5,5 et que la complexation soit effectuée immédiatement après la précipitation et avec excès d'aminoacide.

Le lavage du précipité s'effectue avec de l'eau chaude.

Le contrôle de la séparation a été fait par l'analyse spectrale du précipité calciné à l'état d'oxyde. Les résultats obtenus figurent dans les tableaux 4 et 5.

Tableau 4

Séparation d'ytterbium d'avec le samarium

Le mélange initial de $YbCl_3$ et de $SmCl_3$ ml	Yb_2O_3 dans le mélange initial mg	Yb_2O_3 trouvé après la séparation mg	Différence
1 $YbCl_3$ 0,5 $SmCl_3$	13,17	13,55	+0,18
1 $YbCl_3$ 0,75 $SmCl_3$	13,17	13,45	+0,28
1,5 $YbCl_3$ 0,5 $SmCl_3$	19,75	19,90	+0,15
2 $YbCl_3$ 1 $SmCl_3$	26,34	26,60	+0,26
2 $YbCl_3$ 0,5 $SmCl_3$	26,34	26,45	+0,11

Tableau 5

Séparation de l'ytterbium d'avec l'europium

Le mélange initial de $YbCl_3$ et d'$EuCl_3$ ml	Yb_2O_3 dans le mélange initial mg	Yb_2O_3 trouvé après la séparation mg	Différence
1 $YbCl_3$ 0,5 $EuCl_3$	13,17	13,20	+0,03
1 $YbCl_3$ 0,75 $EuCl^3$	13,17	13,00	−0,17
1,5 $YbCl_3$ 0,75 $EuCl_3$	19,75	19,85	+0,10
2 $YbCl_3$ 1 $EuCl_3$	26,34	26,70	+0,36
2 $YbCl_3$ 0,75 $EuCl_3$	26,34	26,65	+0,31

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 973–977 (1965)

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 979–988 (1965)

SUR L'OBTENTION DE L'OXYDE DE MAGNÉSIUM À PARTIR DE LA DOLOMITE, À L'AIDE DU BIOXYDE DE CARBONE EN RÉGIME ÉCUMANT ET DE BARBOTAGE

CONST. GH. MACAROVICI et M. STRĂJESCU

Institut de Chimie de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Filiale de Cluj

Reçu le 22 février 1965

En vue de préciser l'influence de la surface de contact sur l'extraction du MgO de la dolomite calcinée, on a établi les conditions hydrodynamiques pour la réalisation du régime écumant. Comme agents d'écumage on a utilisé des mélanges de CO_2 et d'air. On donne quelques caractéristiques physiques de l'écume et le rendement de l'extraction du MgO en comparaison avec le régime de barbotage. On constate, en conclusion, que l'extraction du MgO de la dolomite est favorisée en régime de barbotage et non pas en régime écumant, bien que dans ce dernier cas la surface de contact soit plus grande.

Les recherches effectuées jusqu'ici à ce propos ont précisé que, pour obtenir un rendement maximum en oxyde de magnésium, il est nécessaire que :

1. la dolomite soit calcinée à 730—750° avec un palier de 3 heures à cette température, car, de cette façon, seul le $MgCO_3$ se dissocie de la dolomite [1–3];

2. la concentration de la barbotine soit comprise entre 10—20 g MgO/l [3, 4];

3. Les températures optimales pour l'extraction soient comprises entre 15—25° [3];

4. la durée de l'extraction, en fonction de différentes conditions, soit comprise entre 1—4 heures, lorsqu'on obtient des rendements de 80% tout au plus du MgO initial [3].

L'oxyde de magnésium obtenu a une pureté pharmaceutique.

[1] K. Guthman, *Stahl u. Eisen*, **69**, 157 (1949).

[2] C. G. Macarovici et M. Băsceanu, *Rev. Chim.* (*București*), **9**, 207 (1958).

[3] C. G. Macarovici et L. Lauby, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **2**, 60 (1951).

[4] A. Ianu, A. Dinescu et A. Cerbu, *Rev. Chim.* (*București*), **11**, 198 (1960).

On a jugé nécessaire d'étudier l'influence de la surface de contact sur l'extraction de MgO de la dolomite. On a trouvé que la méthode indiquée pour la création d'une grande surface de contact dans le cadre du système est la méthode écumante [4].

a) L'ÉTABLISSEMENT DES CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES POUR LA RÉALISATION DU RÉGIME ÉCUMANT

Pour des raisons de fluidité, on a maintenu la concentration de la barbotine dolomitique avec laquelle on a travaillé au cours des expériences à 50 g/l de dolomite calcinée, ce qui équivaut à 13,8 g MgO/l. La variation du rendement en MgO extrait en régime de barbotage et écumant est consignée au diagramme de la figure 1 et, dans les deux régimes, dans des limites données, il augmente avec la concentration de la barbotine.

Le schéma de l'installation de travail en régime écumant est indiqué dans la figure 2. Les débits de gaz ont été mesurés au moyen d'un diaphragme de mesure, construit dans les ateliers de notre institut.

Dans les diagrammes des figures 3 et 4 est indiquée la dépendance de la hauteur de l'écume pour diverses conditions initiales (concentration de la barbotine, volume de la couche initiale de liquide, concentration du gaz en CO_2) du débit de gaz dans l'appareil, pour des variations du débit de 0 à 3750 l/h, ce qui équivaut à des vitesses du gaz dans la section utile de l'appareil écumant de 0–1 m/sec. Aux débits de 500 à 1200 l/h, la hauteur de l'écume est généralement maximale.

La variation du poids spécifique de l'écume (γ_{sp}) grandeur déduite de la hauteur de l'écume, est consignée au tableau 1 et dans le diagramme de la figure 5. La formule de calcul utilisée [5] a été :

$$\gamma_{sp} = \gamma_l \frac{h_0}{H}, \text{ kg/m}^3,$$

où γ_l désigne le poids spécifique de la barbotine initiale, en kg/m³ ; h_0 — la hauteur de la couche initiale de barbotine sur le gril, en m ; H — la hauteur de l'écume, en m.

Le poids spécifique de l'écume est minimal pour la hauteur maximum de l'écume.

La résistance hydraulique du palier [5] (ΔP) est composée des résistances du gril sec (ΔP_1) et de l'écume (ΔP_2) :

$$\Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2, \text{ mm col. Hg.}$$

Les dépendances des trois résistances du débit de gaz, ainsi que de la résistance spécifique (ΔP/H, mmHg/mm, courbe *1* de débit sont représentées au diagramme de la figure 6. On observe que tandis que ΔP_2

---

[5] M. E. Pozin, I. P. Muhlénov, E. S. Tumarkina et E. Ja. Tarat, „Pennyi sposob obrabotki gazov i zhidkostei", Goskhimizdat, Leningrad, 1955.

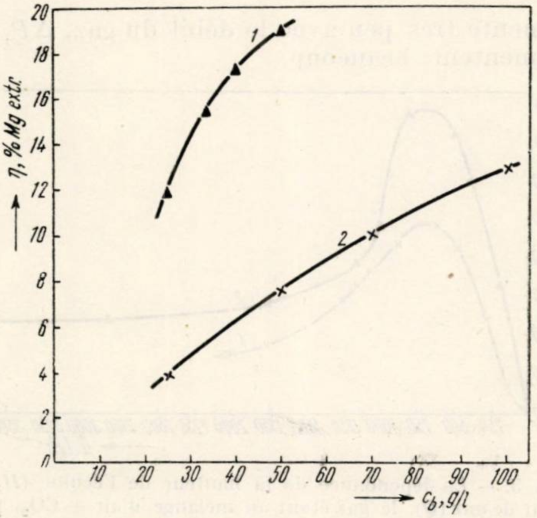


Fig. 1. — La dépendance du rendement de la réaction (η% MgO extrait) de la concentration de la barbotine initiale (c_b), pour régime de barbotage et régime écumant (c_g), volumes initiaux de barbotine dolomitique (V_0) et certains temps de réaction (τ).

Courbe *1*. — Barbotage ; c_g = 96% CO_2 ; V_0 = 100 cm³ ; τ = 10′.

Courbe 2. — Ecumage ; c_g = 30% CO_2 ; V_0 = 50 cm³ ; = 45′.

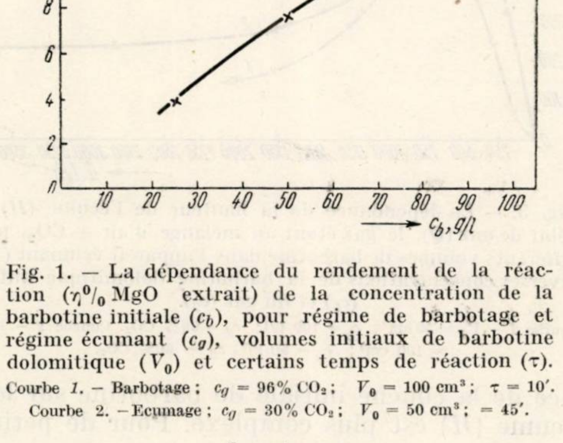

Evacuation gaz
6
R
1
Air comprimé
R
R R
6
2
Analyse gaz
R Air
6
R CO_2
6
3
R
7
8
6
6
4
R
5
Evacuation produits

Fig. 2. — Le schéma de l'installation d'écumage.

1 — vase de pression pour l'alimentation avec de la barbotine dolomitique ; *2* — colonne d'écumage ; *3* — gril ; *4* — partie inférieure de la colonne ; *5* — rhéomètre de mesurage ; *6* — manomètre à liquide ; *7* — échangeur de chaleur ; *8* — vase pour le mélange des gaz ; *R* — robinets.

(courbe *4*) augmente très peu avec le débit du gaz, ΔP_1 (courbe *3*) et ΔP (courbe *2*) augmentent beaucoup.

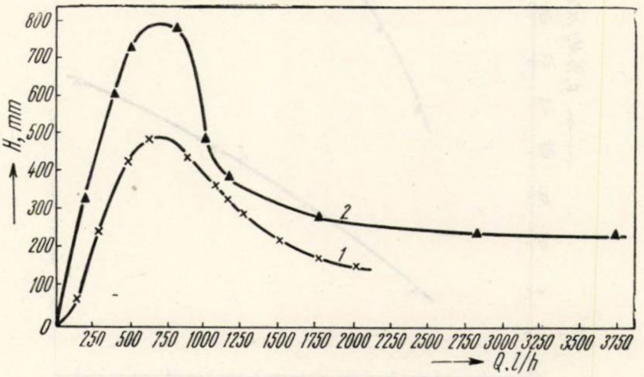


Fig. 3. — La dépendance de la hauteur de l'écume (H) du débit de gaz (Q), le gaz étant un mélange d'air + CO_2, pour différents volumes de barbotine dans l'appareil écumant (V_0), diverses concentrations de la barbotine dolomitique initiale (c_b) et du gaz (c_g).

Courbe *1* – $V_0 = 50$ cm³; $c_b = 100$ g/l; $c_g = 96\%$ CO_2. Courbe *2* – $V_0 =$ $= 100$ cm³; $c_b = 50$ g/l; $c_g = 30\%$ CO_2.

L'influence de la couche initiale de barbotine sur le gril (h_0) sur la hauteur de l'écume (H) est plus complexe. Pour de petits débits (250—

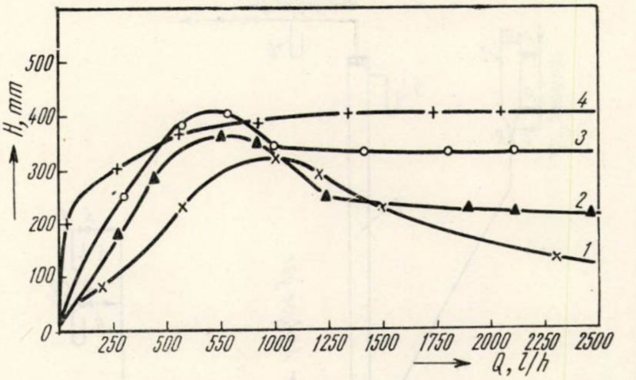


Fig. 4. — La dépendance de la hauteur de l'écume (H) du débit de gaz (Q), le gaz étant de l'air, pour la concentration de la barbotine dolomitique initiale ($c_b = 50$ g/l) et divers volumes initiaux de barbotine dolomitique dans l'appareil écumant (V_0).

Courbe *1*. – $V_0 = 50$ cm³; Courbe *2*. – $V_0 = 100$ cm³; Courbe *3*. – $V_0 =$ $= 150$ cm³; Courbe *4*. – $V_0 = 200$ cm³.

—500 l/h) la dépendance est linéaire, H augmentant avec h_0, tandis que dans le cas de débits plus grands (750—2300 l/h), l'influence h_0, pour des taux qui dépassant 10 mm, est presque nulle.

Tableau 1

Dépendance du poids spécifique de l'écume (γ_{sp}) de la hauteur de l'écume (H)

Volume initial de barbotine (V_0) m³	Hauteur de la couche initiale de barbotine (h_0) m	Poids spécifique de la barbotine (γ_1) kg/m³	Vitesse du gaz dans l'appareil (w_g) m/s	Hauter de l'écume (H) m	Poids spécifique de l'écume (γ_{sp}) kg/m³	Débit de gaz (Q) m³/h
5.10^{-5}	0,0492	1100	0,0775	0,250	217	0,285
”	”	”	0,136	0,435	125	0,500
”	”	”	0,236	0,450	120	0,870
”	”	”	0,288	0,375	144	1,060
”	”	”	0,310	0,335	162	1,140
”	”	”	0,339	0,300	180	1,245
”	”	”	0,408	0,230	235	1,500
10^{-4}	0,0985	1 050	0,0544	0,340	304	0,200
”	”	”	0,109	0,620	164	0,400
”	”	”	0,136	0,735	140	0,500
”	”	”	0,216	0,790	131	0,800
”	”	”	0,272	0,500	207	1,000
”	”	”	0,310	0,400	253	1,14
”	”	”	0,761	0,250	414	2,800

b) L'INFLUENCE DE LA SURFACE DE CONTACT SUR LE RENDEMENT EN OXYDE DE MAGNÉSIUM EXTRAIT DE LA DOLOMITE ET APPRÉCIATIONS SUR LES ASPECTS DE L'EXTRACTION DE MgO DE LA DOLOMITE EN RÉGIME ÉCUMANT ET DE BARBOTAGE

Conformément aux indications données dans la littérature de spécialité [6], on peut affirmer que le processus de séparation de l'oxyde de magnésium de la dolomite calcinée, à l'aide du bioxyde de carbone, découle de la façon suivante :

$$(CO_3)_2MgCa \longrightarrow MgO.CaCO_3 + CO_2 \text{ à la calcination}$$

$$\left.\begin{array}{l} CaCO_3.MgO + H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + CaCO_3 \\ Mg(OH)_2 + CaCO_3 + CO_2 \longrightarrow MgCO_3 + H_2O + CaCO_3 \\ CaCO_3 + MgCO_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow Mg(CO_3H)_2 + CaCO_3 \end{array}\right\} \text{ en solution}$$

$$nH_2O + 5Mg(CO_3H)_2 \longrightarrow (MgCO_3)_4.Mg(OH)_2.5H_2O + 6CO_2 \text{ à l'ébullition}$$

L'explication du passage sélectif en solution du MgO comme bicarbonate réside dans le fait que le bicarbonate de magnésium est environ 100 fois plus soluble que le bicarbonate de calcium qui pourrait éventuellement se former.

---

[6] F. Hartmann, *Stahl u. Eisen*, **51** (1926).

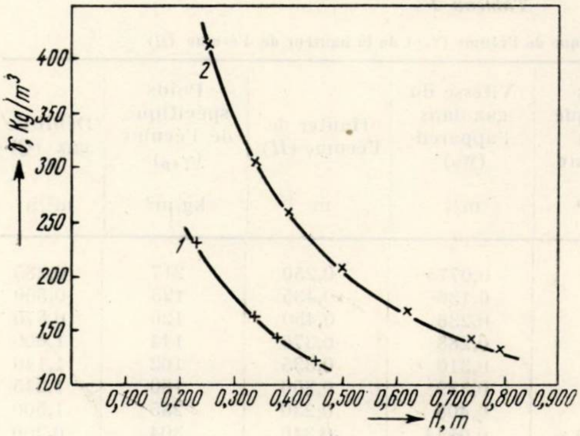


Fig. 5 — La dépendance du poids spécifique de l'écume (γ_{sp}) de la hauteur de l'écume (H), pour divers volumes initiaux de barbotine dolomitique (V_0), diverses concentrations de la barbotine dolomitique initiale (c_b) et du gaz (c_g).
Courbe 1. — $V_0 = 50$ cm³ ; $c_b = 100$ g/l ; $c_g = 96\%$ CO₂. Courbe 2. — $V_0 = 100$ cm³ ; $c_b = 50$ g/l ; $c_g = 30\%$ CO₂.

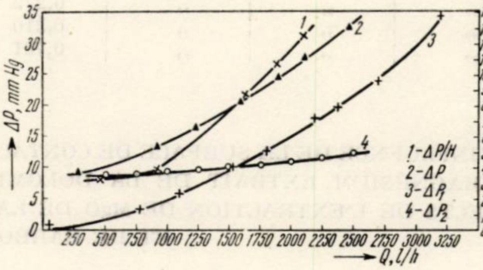


Fig. 6. — La dépendance de la résistance hydraulique du palier (ΔP), de la résistance hydraulique de l'écume (ΔP_2), de la résistance hydraulique du gril sec (ΔP_1) et de la résistance spécifique du palier ($\Delta\ P/H$), du débit d'air (Q) à un volume initial de barbotine sur le gril ($V_0 = 100$ cm³) et une concentration de la barbotine ($c_b = 50$ g/l).

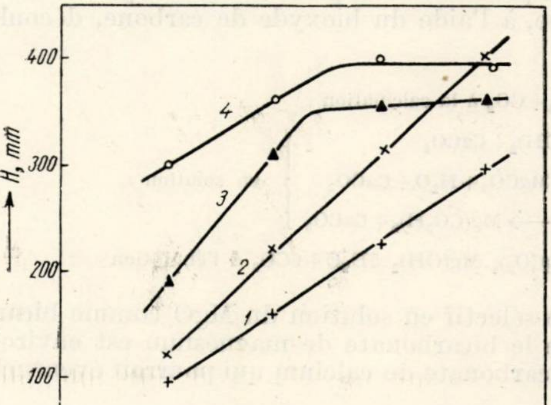


Fig. 7. La dépendance de la hauteur de l'écume (H) de la hauteur de la couche initiale de liquide sur le gril de l'appareil écumant (h_0) pour différents débits de gaz (Q).
Courbe 1. — $Q = 250$ l/h ; courbe 2. — $Q = 500$ l/h ; courbe 3. — $Q = 750$ l/h ; courbe 4. — $Q = 2300$ l/h

Le passage du bicarbonate en carbonate basique peut se réaliser par chauffage [3] ou par insufflation d'air avec addition de MgO dans la solution filtrée [4].

Le produit séparé de la solution de bicarbonate est un carbonate basique de magnésium, mais il existe un passage continu des structures cristallines de la structure $MgCO_3.3H_2O$ et $(MgCO_3)_4.\ Mg(OH)_2.5H_2O$ à MgO [7].

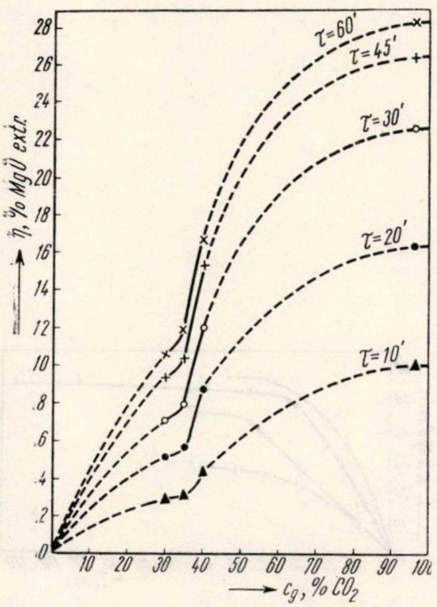


Fig. 8. – La dépendance du rendement de la réaction (η % MgO extrait) de la concentration du mélange gazeux en CO_2 (c_g). (La partie pointillée des courbes est probable.)

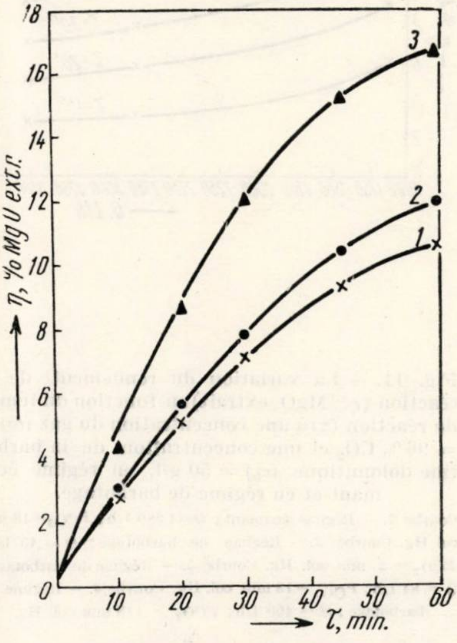


Fig. 9. – La dépendance du rendement de la réaction (η % MgO extrait) du temps de réaction (τ) en régime écumant. Le débit de gaz (Q) = 3 520 l/h ; la vitesse du gaz dans la section utile de l'appareil écumant (w_g) = 0,96 m/sec. ; la concentration de la barbotine dolomitique (c_b) = 50 g/l, pour diverses concentrations du mélange gazeux (c_g).

Courbe 1. – c_g = 30% CO_2 ; courbe 2. – c_g = 35% CO_2 ; courbe 3. – c_g = 40% CO_2.

L'augmentation de la pression partielle de CO_2 favorise la séparation du bicarbonate de magnésium. La dilution avec de l'air du mélange de réaction défavorise le processus de séparation du carbonate acide de magnésium parce que, pendant la réaction avec CO_2, le carbonate acide de magnésium se transforme en carbonate basique qui se mélange avec le limon respectif.

---

[7] C. G. Macarovici et D. Macarovici, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **11**, 281 (1960).

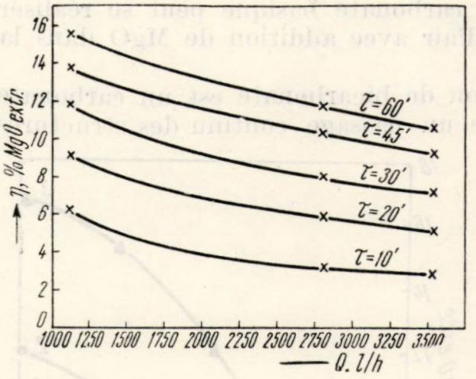


Fig. 10. La variation du rendement de la réaction (η % MgO extrait) en fonction du débit de gaz (*Q*) pour une concentration du gaz (c_g) = 30 % CO_2, une concentration de la barbotine dolomitique initiale c_b) = 50g/l, à un temps de réaction constant.

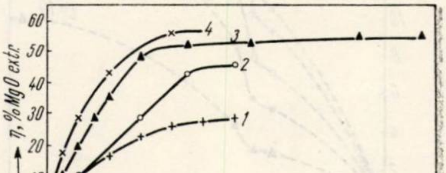


Fig. 11. — La variation du rendement de la réaction (η %MgO extrait) en fonction du temps de réaction (τ) à une concentration du gaz (c_g)= = 96 % CO_2 et une concentration de la barbotine dolomitique (c_b) = 50 g/l, en régime écumant et en régime de barbotage.

Courbe *1*. — Régime écumant ; Q = 1 380 l/h ; P_{CO_2} = 13 mm col Hg. Courbe *2*. — Régime de barbotage ; Q = 45 l/h ; P_{CO_2} = 2 mm col. Hg. Courbe *3*. — Régime de barbotage ; Q = 84 l/h ; P_{CO_2} = 13 mm col. Hg. Courbe *4*. — Régime de barbotage ; Q = 490 l/h ; P_{CO_2} = 118 mm col. Hg.

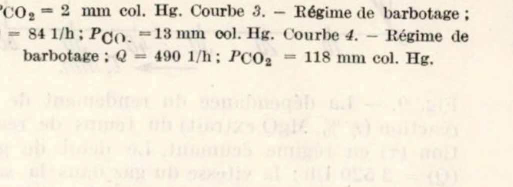


Fig. 12. — La variation du rendement de la réaction (η % MgO extrait) en fonction du débit de gaz (*Q*) en régime de barbotage, pour une concentration du gaz (c_g) = 96 % CO_2 et une concentration de la barbotine dolomitique (c_b) = 50 g/l, à un temps constant de réaction.

Au sujet des affirmations faites dans la littérature, nous avons jugé nécessaire de rechercher l'influence de la surface de contact sur la séparation du MgO de la dolomite sous forme de carbonate acide de magnésium.

On a fait des études requises sur le système, en régime écumant, qui offre la plus grande surface de contact interphasique.

Le diagramme de la figure 8 révèle que le taux de MgO extrait augmente aussi en régime écumant avec l'accroissement de la pression partielle du CO_2 en mélange gazeux.

La variation du pour-cent de MgO extrait en fonction du temps, pour des concentrations constantes de CO_2 dans le mélange gazeux, est indiquée au diagramme de la figure 9. On remarque le fait que l'extraction du magnésium tend vers une valeur constante après un certain délai de réaction. Jusqu'à ce moment la quantité de MgO extrait augmente avec le temps.

Le diagramme de la figure 10 consigne la manière dont varie la quantité de MgO extrait avec le débit de mélange gazeux. Cette quantité baisse, pour le domaine de débits étudié, avec l'augmentation du débit de mélange gazeux.

La variation du pour-cent de MgO extrait en régime de barbotage est indiquée, en fonction du temps, au diagramme de la figure 11, et pour différents débits de gaz introduit dans le système, au diagramme de la figure 12.

Si l'on convient d'entendre par régime écumant, le régime de travail de l'installation d'écumage, à partir du moment où l'écume atteint la hauteur maximum dans l'appareil d'écumage, on remarque distinctement qu'en régime écumant l'extraction du magnésium est inférieure à la quantité de l'extraction en régime de barbotage.

L'aspect des courbes présentées exige les précisions suivantes :

Le rendement en oxyde de magnésium extrait est en fonction de la pression partielle de CO_2 dans le système et de la surface de contact des substances de réaction :

$$\eta = f\,(P_{CO_2}\,,\ S_{contact}).$$

Le rendement en MgO comme fonction de P_{CO_2}, dans les conditions de nos installations, augmente en régime de barbotage, où P_{CO_2} a augmenté de 120 mm Hg environ, pour une augmentation du débit de gaz de 0 à 500 l/h ; en régime écumant, à un débit constant de mélange gazeux, on remarque l'augmentation du rendement parallèlement à l'accroissement de la concentration en CO_2 dans le mélange gazeux, mais celle-ci ne s'observe pas dans le cas où augmente le débit de gaz, parce que, dans les limites de débit étudiées, P_{CO_2} augmente seulement de 35 mmHg pour une augmentation du débit d'environ 1000 l/h.

En régime écumant, on obtient les rendements maxima dans le domaine des débits de gaz qui confèrent à l'écume la hauteur la plus grande. Lorsque la hauteur de l'écume baisse, vers des débits inférieurs de gaz, le rendement diminue.

Dans les deux régimes, pour des pressions partielles de CO_2 égales, même à des hauteurs maxima de l'écume dans l'appareil (grande surface de contact), le rendement en MgO extrait est nettement inférieur en régime écumant qu'en régime de barbotage. L'explication réside dans le fait que le carbonate basique de magnésium se forme en même temps qu'a lieu la réaction de formation du carbonate acide de magnésium ; au cas de tendance égales de décomposition du carbonate acide de magnésium, la différence de structure du système se manifeste ; le travail nécessaire pour que la molécule de CO_2 franchisse la masse des substances en réaction vers la surface ou vers une bulle de gaz est beaucoup plus réduit en régime écumant qu'en régime de barbotage ; aussi le carbonate acide de magnésium se décompose-t-il beaucoup plus vivement en carbonate basique en régime écumant qu'en régime de barbotage.

En régime écumant, vers de grands débits de gaz, la surface de contact diminue beaucoup et, de ce fait, le rendement en MgO extrait baisse également ; cette diminution ne peut pas être compensée par la faible augmentation de la pression partielle de CO_2.

De ce qui vient d'être exposé, on peut formuler la conclusion suivante : l'extraction de MgO de la dolomite calcinée est favorisée en régime de barbotage et non pas en régime écumant, quoique dans ce dernier la surface de contact soit plus grande.

Les réactions qui participent au processus étudié sont beaucoup plus complexes qu'elles apparaissent à première vue et réclament de nouvelles recherches pour préciser les facteurs physiques et chimiques dont elles dépendent.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 989–994 (1965)

THE PAPER CHROMATOGRAPHY OF INORGANIC SUBSTANCES. III

THE R_F-VALUES OF INORGANIC IONS IN ETHANOL-MINERAL ACIDS

T. NĂŞCUŢIU

Institute for Atomic Physics of the Academy of the Socialist Republic of Romania, Bucharest

Received January 21, 1965

The R_F-values of inorganic ions were determined by ascending chromatography using (2 : 1) ethanol – 2N, 4N, 6N, 8N and 10N HCl and ethanol – 2N, 4N and 6N HNO_3 mixtures. The obtained R_F-values were listed according to the atomic numbers and migration rates of ions. Conclusions on the effectiveness of the studied mixtures were drawn.

The mixtures composed of ethanol and mineral acids were relatively little used for the separation of inorganic ions. Thus, M. Lederer [1] determined the R_F-values of 37 ions in 9 : 1 ethanol-5N NCl mixture, and A. Schneer-Erdey [2] studied the possibility of the (75 : 20 : 5) ethanol-concentrated HCl-H_2O mixture for separating 42 ions. In the case of the nitric acid the migration of 22 ions by using ethanol-8N HNO_3 (90 : 10) [3] was studied.

In the present paper the change in the R_F-values of 60 inorganic ions in the mixture ethanol-2, 4, 6, 8 and 10N HCl (2 : 1) and in ethanol 2, 4 and 6N HNO_3(2 : 1) mixtures was studied. These mixtures compared with the methanolic ones studied in a previous work [4] show a greater separating effectiveness, the ions being distributed on the whole chromatogram.

EXPERIMENTAL

Reagents. **In this work redistilled ethanol and concentrated hydrochloric and nitric acids of analytical grade were used.**

The chlorides or nitrates of the studied cations and the alcaline salts of the studied anions were disolved in 1N HCl respectively 1N HNO_3. In the case of ions having a greater tendency to hydrolyse stronger (4–10N) acid solutions were used.

Procedure. **The technique used was the ascending one : on a 30 × 30 cm sheet of Whatman no 1 paper a starting line at a distance of 3 cm from the edge of the paper was drawn**

---

[1] M. Lederer, *Analyt. Chim. Acta*, **5**, 185 (1951).

[2] A. Schneer-Erdey, *Talanta*, **10** (5), 591 (1963).

[3] I. M. Ladenbauer and F. Hecht, *Mikrochim. Acta*, **1954**, 397.

[4] T. Năşcuţiu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 283 (1964).

Table 1

The R_F - values of some inorganic ions in the ethanol-HCl mixture (2 : 1)

Substance	2N HCl	4N HCl	6N HCl	8N HCl	10N HCl
$LiCl$	0.67	0.65	0.63	0.57	0.47
$NaCl$	0.43	0.36	0.25	0.21	0.15
KCl	0.25	0.20	0.17	0.14	0.12
$RbCl$	0.26	0.19	0.17	0.12	0.12
$CsCl$	0.28	0.24	0.19	0.16	0.16
$CuCl_2$	0.58	0.56	0.55	0.56	0.58
$[AuCl_4]H$	0.97	1	1	0.98	0.94
$BeCl_2$	0.85	0.87	0.85	0.78	0.76
$MgCl_2$	0.63	0.58	0.52	0.44	0.39
$CaCl_2$	0.45	0.36	0.28	0.20	0.16
$SrCl_2$	0.26	0.17	0.11	0.06	0.04
$BaCl_2$	0.13 t	0.07 t	0.05 t	0.03	0.03
$ZnCl_2$	0.92	0.98	0.98	0.98	0.89
$CdCl_2$	0.91	0.98	0.99	0.99	0.96
$HgCl_2$	0.97	1	1	0.99	0.93
$ScCl_3$	0.61	0.58	0.52	0.43	0.29
YCl_3	0.49	0.36	0.28	0.19	0.13
$LaCl_3$	0.41	0.26	0.21	0 14	0.09
$CeCl_3$	0.41	0.25	0.20	0.13	0.09
$Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$	0.41	0.25	0.20	0.13	0.09
$PrCl_3$	0.41	0.25	0.20	0.13	0.09
$SmCl_3$	0.41	0.25	0.20	0.13	0.09
$EuCl_3$	0.41	0.25	0.20	0.13	0.09
$TbCl_3$	0.43	0.27	0.23	0.15	0.09
$ErCl_3$	0.44	0.29	0.24	0.16	0.09
$YbCl_3$	0.45	0.33	0.26	0.17	0.09
$LuCl_3$	0.45	0.33	0.26	0.17	0.09
$AlCl_3$	0.68	0.61	0.54	0.48	0.42
$GaCl_3$	0.71	0.88	0.96	1	0.98
$InCl_3$	0.73	0.75	0.74	0.71	0.67
$TlCl_3$	0.98	1	1	1	1
$ZrOCl_2$	O FP	O FP	O FP	O FP	O FP
$HfOCl_2$	O FP	O FP	O FP	O FP	O FP
$Th(NO_3)_2$	0.45	0.32	0.26	0.17	0.09
$SnCl_2$	0.91	0.99	0.98	0.94	0.93
$[SnCl_6](NH_4)_2$	0.92	0.99	0.98	0.95	0.93
VCl_5	0.68	0.64	0.58	0.52	0.46
PO_4HNa_2	—	—	—	0.93	0.89
AsO_4H_3	0.92	0.96	0.93	0.90	0.88
$SbCl_3$	0.75	0.88	0.92	0.92	0.86
$SbCl_5$	0.76	0.88	0.93	0.91	0.86
$BiCl_3$	0.84	0.93	0.94	0.91	0.88
$CrCl_3$	0.66	0.59	0.55	0.48	0.46
$[Mo_7O_{24}](NH_4)_6$	0.47	0.55	0.60	0.64	0.67
WO_4Na_2	O FP	O FP	O FP	O FP	O FP
$UO_2(NO_3)_2$	0.68	0.64	0.63	0.62	0.59
SeO_3Na_2	0.71	0.74	0.75	0.74	0.72
SeO_4H_2	0.89	0.96	0.95	0.94	0.88
TeO_3Na_2	0.38	0.54	0.70	0.75	0.80
TeO_6H_6	0.41 t	0.36 t	0.37 t	0.34 t	0.34 t
$[PoCl_6]H_2$	0.59	0.55	0.57	0.54	0.56
$MnCl_2$	0.62	0.55	0.51	0.46	0.42
ReO_4H	0.95	1	1	0.98	0.91

Table 1 (continued)

Substance	2N HCL	4N HCL	6N HCL	8N HCL	10N HCL
$FeCl_3$	0.59	0.54	0.46	0.41	0.34
$CoCl_2$	0.57	0.49	0.45	0.41	0.35
$NiCl_2$	0.51	0.45	0.39	0.35	0.29
$[RhCl_6](NH_4)_2$	0.48 and 0.61	0.43 and 0.60	0.36 and 0.60	0.31 and 0.54	0.23 and 0.54
$PdCl_2$	0.92	0.96	0.97	0.94	0.86
$[PtCl_4]H_2$	0.91	0.97	0.95	0.92	0.87
$[PtCl_6]H_2$	0.92	0.97	0.95	0.92	0.87

FP = frontal proeminence
t = tail

and drops of solutions to be analysed were placed on it at every 2 cm. On 4 of these sheets of paper, samples of 0.5—35 μg of each element (according to the sensibility of the method of their identification) were spotted. Afterwards the chromatograms were left for about an hour to dry, rolled and introduced into a Cropa no 001—1—2 chromatographic box containing 4 Petri boxes of 12 cm diameter for the solvent.

After about 20 hours of equillibrating the humidity of the chromatograms with the atmosphere of the chromatographic box, the solvent (90 ml for each chromatogram) was introduced into the 4 Petri boxes and allowed to run up the chromatograms for a distance of 20 cm from the line. To run such a distance it took about 4 hours at room temperature (24°±2°).

In order to identify the spots, the chromatograms previously dried were sprayed with the corresponding colour reagents or in the case of radioactive tracers the distribution of the radioactivity along the chromatogram was measured.

Ethanol — 2-10N HCl (2 : 1) **mixtures**

The R_F-values of the studied ions are listed in table 1.

In order to offer a better view on the possibilities of separating the ions, in table 2 they are listed according to their decreasing R_F-values. From the two tables one can see that the mixtures composed of ethanol and HCl are characterized by a distribution of the studied ions on the whole chromatogram, this fact allowing the separation of a great and various number of inorganic ions. The ions having a strong tendency to form chloro-complexes have R_F-values greater than 0.70 and show a maximum R_F -value in the mixtures containing 4—6N HCl. The migrating ions having R_F -values smaller than 0.70 show a decreasing of their R_F-values as the concentration of HCl in the mixture is increasing; in most of cases a linear decreasing of the R_F -values was noticed.

The mixtures containing less concentrated acid give a good separation of lithium, sodium and potassium ions but not of potassium, rubidium and cesium ions. Very good separations are obtained for mixtures of beryllium, magnesium, calcium, strontium and barium ions especially by using the mixtures containing 2N and 4N HCl.

Good separations were also obtained for some elements of the ammonium sulphide group. For example by using the mixture ethanol-6N HCl the elements : Zn(Ga)—Be—In—U(Al, Cr) —Fe(Co,Ni)—Y(Th,R.E.)—Zr*) can be separated.

The elements of the hydrogen sulphyde group show great R_F -values having the tendency to migrate together with the solvent front, exceptions being Mo and Cu so that they can easily be separated from the other ions.

---

*) The spots of the elements in brackets overlap those of the preceding elements.

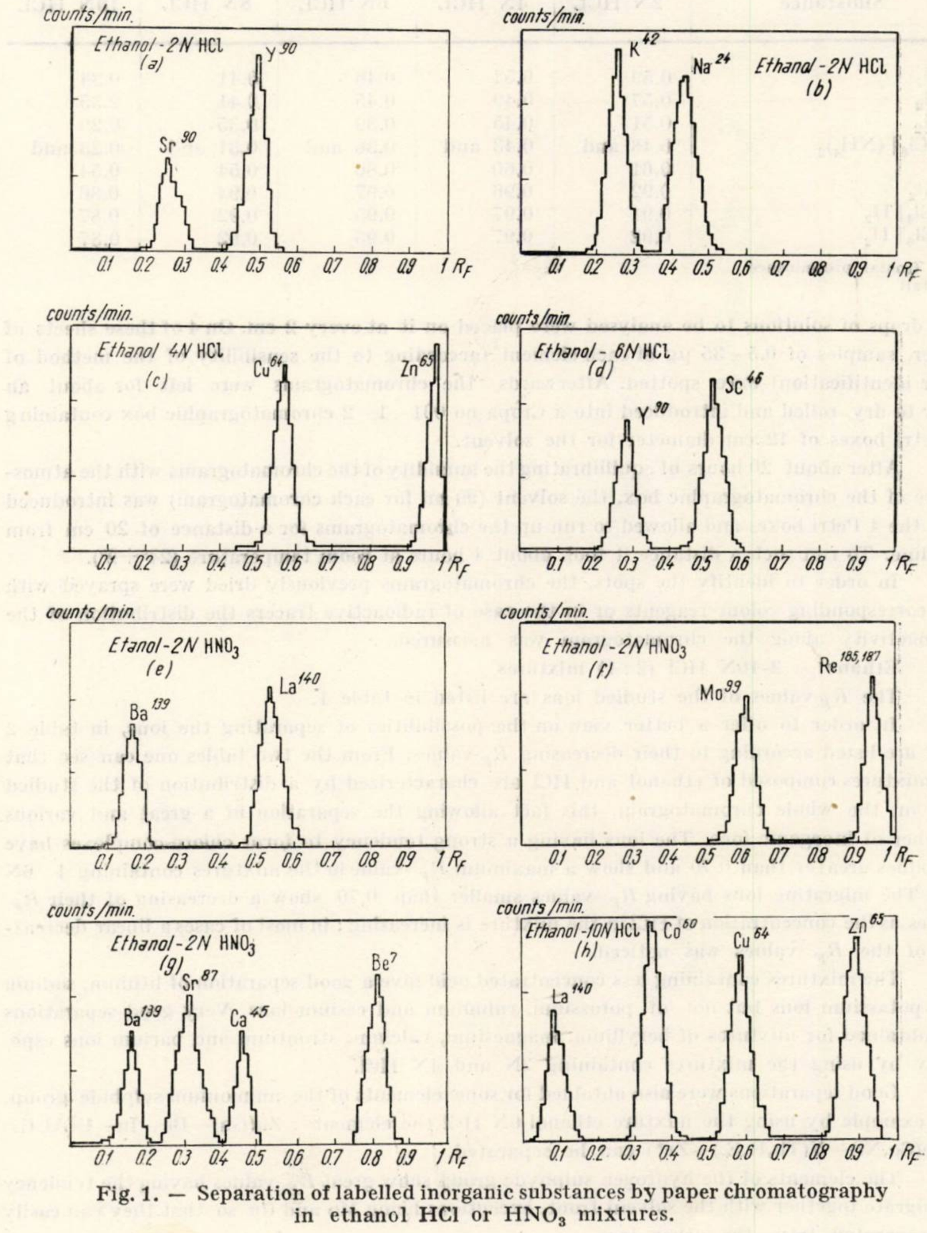


Fig. 1. — Separation of labelled inorganic substances by paper chromatography in ethanol HCl or HNO_3 mixtures.

Table 3

The R_F— values of some inorganic ions in the ethanol-HNO_3 mixture (2 :1)

Substance	2N HNO_3	4N HNO_3	6H HNO_3	Substance	2N HNO_3	4N HNO_3	6N HNO_3
KNO_3	0.31	0.28	0.26	$Sm(NO_3)_3$	0.56	0.47	0.39
$RbNO_3$	0.33	0.30	0.28	$Pb(NO_3)_2$	0.30	0.29	0.28
$CsNO_3$	0.35	0.34	0.32	$TiCl_4$	0 and 0.66	0.65	0.57
$AgNO_3$	0 and 0.34	0 and 0,33	0 and 0.34	$Zr(NO_3)_4$	O FP	0 and FP	0 and FP
$Cu(NO_3)_2$	0.64	0.59	0.49	$Hf(NO_3)_4$	0 and FP	0 and FP	0 and FP
$Be(NO_3)_2$	0.81	0.79	0.77	$Th(NO_3)_4$	0.52	0.48	0.47
$Mg(NO_3)_2$	0.60	0.56	0.50	VO_3NH_4	0.73	0.66	0.56
$Ca(NO_3)_2$	0.45	0.37	0.30	AsO_4HNa_2	0.83	0.91	0.89
$Sr(NO_3)_2$	0.31	0.26	0.21	$Bi(NO_3)_3$	0 and 0.62	0 and 0.68	0.72
$Ba(NO_3)_2$	0.16	0.12	0.10	$CrCl_3$	0.70	0.63	0.59
$Zn(NO_3)_2$	0.60	0,59	0.48	$[MO_7O_{24}](NH_4)_6$	0.60	0.66	0.60
$Cd(NO_3)_2$	0.61	0.56	0.48	WO_4Na_2	0 and FP	0 and FP	0 and FP
$AlCl_3$	0.77	0.68	0.54	$UO_2(NO_3)_2$	0.75	0.76	0.74
$Ga(NO_3)_3$	0.75	0.67	0.56	SeO_3Na_2	0.69	0.74	0.74
$In(NO_3)_3$	0.81	0.73	0.65	SeO_4Na_2	0.81	0.86	0.84
$TlNO_3$	0.26	0.24	0.22	TeO_3Na_2	0.41	0.42	0.36
$TlCl_3$	0.85	0.82	0.80	TeO_6H_6	0.38	0.37	0.29
$Y(NO_3)_3$	0.59	0.47	0.36	$Mn(NO_3)_2$	0.73	0.66	0.60
$La(NO_3)_3$	0.53	0.43	0.37	ReO_4H	0.93	0.94	0.92
$CeCl_3$	0.54	0.43	0.41	$Fe(NO_3)_3$	0.71	0.68	0.58
$Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$	0.55	0.45	0.42	$Co(NO_3)_2$	0.63	0.57	0.45
$Pr(NO_3)_3$	0.55	0.47	0.41	$Ni(NO_3)_2$	0 60	0.51	0.41

Table 4

The migration of some inorganic ions in the solvent ethanol — HNO_3 (2 :1)

R_F	2N HNO_3	4N HNO_3	6N HNO_3
1			
		Re	
			Re
	Re		
0.9		As	As
	Tl^{III}	Se^{VI}	Se^{VI}
	As	Tl^{III}	
0,8	Be, Se^{VI}, In	Be	Tl^{III}
	Al	Hg	Be
	U, Ga	U, Se^{IV}	U, Se^{IV}, Hg
	V, Mn	In	Bi

Table 4 (continued)

R_F	2N HNO_3	4N HNO_3	6N HNO_3
0.7	Se^{IV}, Fe^{III}, Cr, Hg		
		Al, Ga, Bi, Fe^{III}	
	Cu	Ti, V, Mo, Mn	In
	Co, Bi	Cr	
0.6	Mg, Zn, Cd, Y, Ni, Mo	Zn, Cu	Mn, Cr, Mo
		Co	Ti, Fe^{III}
	Ce^{III}, Ce^{IV}, Pr, Sm		
		Mg, Cd	Al, Ga, V
	Th, La		
0.5		Ni	Mg, Cu
		Y, Pr, Sm, Th	Zn, Cd, Th
	Ca	Ce^{IV}	Co
		La, Ce^{III}, Te^{IV}	Ce^{IV}
0.4	Te^{IV}		Ce^{III}, Pr, Sm, Ni
	Te^{VI}	Te^{VI}, Ca	La
	Cs (Ag)	Cs	Te^{IV}, Y, (Ag)
	Rb	(Ag)	Cs
0.3	Sr, Pb, K	Rb, Pb	Ca, Te^{VI}
		K	Rb, Pb
	Tl^{I}	Sr, Tl^{I}	K
			Tl^{I}
0.2			Sr
	Ba		
0.1		Ba	
			Ba
0.0	(Bi), Ag, Hf, Zr)	(Bi), Ag, Hf, Zr	Ag, Hf, Zr

The elements in brackets form two spots

Ethanol-2-6N HNO_3 (2 : 1) mixtures

The R_F-values obtained by using the mixtures containing 2,4 and 6N HNO_3 are listed in tables 3 and 4.

From these tables one can notice that in these mixtures the inorganic ions have a slightly different behaviour compared to that in mixtures containing hydrochloric acid. A greater difference of the R_F-values is noticed for the ions forming complexes in hydrochloric acid solution.

In order to check more precisely the possibilities of these mixtures to separate the inorganic ions the behaviour of a few mixtures of elements radioactively labelled was studied. The figures la-1h show the separation of the $Y^{90}-Sr^{90}$ (a), $Na^{24}-K^{42}$ (b), $Zn^{65}-Cu^{64}$ (c), $Sc^{46}-Y^{90}$ (d), $Ba^{139}-La^{140}$ (e), $Re^{185,187}-Mo^{99}$ (f), $Ba^{139}-Sr^{89}-Ca^{45}-Mg-Be^{7}$ (g) and $La^{140}-Co^{60}-Cu^{64}-Zn^{65}$ (h) groups.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 995 – 1000 (1965)

INTENSIFICATION DU PROCESSUS DE LA DISSOLUTION DE L'OR DANS LES SOLUTIONS CYANHYDRIQUES À L'AIDE DES RÉSINES ÉCHANGEUSES D'IONS

SEVER TĂTARU

Ministère des Mines et de l'Energie Electrique. Département des Métaux rares. Bucarest

Reçu le 15 janvier 1965

L'addition des résines échangeuses d'ions pendant la cyanuration intensifie la dissolution de l'or dans les solutions de cyanure alcaline, améliorant la cinétique de la réaction d'Elsner et augmentant l'extraction de l'or dans la solution, par l'adsorption des cyano complexes des métaux communs de la résine. Cette adsorption élimine la possibilité de la formation des combinaisons cyanhydriques inférieures du type CuCN et $Zn(CN)_2$ qui précipitent sur la surface de l'or provoquant la passivation de l'or et la « fatigue » des solutions cyanhydriques.

La réaction chimique de la dissolution de l'or dans les solutions diluées de cyanure alcalin :

$$2Au + 4CN^- + 1/2O_2 + H_2O = 2Au(CN)_2^- + 2OH^- \qquad (1)$$

sur laquelle est fondé l'unique processus hydrométallurgique utilisé pour l'extraction de l'or de ses minerais — la cyanuration — découle fréquemment très lentement à cause de l'accumulation des cyanures complexes des métaux communs dans la phase liquide du système. Étant donné que le cyanure alcalin n'est pas un agent de lixiviation sélectif pour l'or et pour l'argent et qu'il dissout également les métaux communs du minerai à traiter (tels que Cu, Zn, Fe, etc.), l'accumulation des cyanures complexes dans la phase liquide provoque le relentissement ou même l'arrêt de la dissolution des métaux précieux, même dans les cas où la concentration du cyanure libre dans la solution a la valeur optimale pour la dissolution de ces métaux.

Le ralentissement du processus de la lixiviation est fréquemment observé en pratique, surtout dans les cas des matières premières aurifères aux teneurs élevées de métaux communs, ainsi que dans les cas du retour des solutions mère à la lixiviation après une préalable addition de cyanure alcalin. Ce phénomène a été observé plusieurs années auparavant, justement après l'application pratique du procédé de cyanuration élaboré par les frères Forrest et Mc Arthur[1,2] et a été nommé la « fatigue » des solutions de cyanure[3].

En partant de l'observation que l'adsorption de l'or par les résines échangeuses d'ions directement du jus minéral obtenu après la cyanuration, permet d'obtenir des résidus à basse teneur d'or et conduit d'une manière concomitante à l'augmentation du rendement de l'extraction de l'or de la matière première minérale,[4] on a essayé de lixivier l'or du minerai en présence des résines échangeuses d'ions dans le but d'intensifier la cyanuration.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les expériences ont porté sur un minerai aurifère siliceux dont les éléments halcophiles ont été séparés par une flottation préalable. L'échantillon soumis à l'épreuve avait la composition chimique suivante : SiO_2 — 65,32 %, Al_2O_3 — 16,09 %, Fe_2O_3 — 3,57 %, TiO_2 — 0,38 %, CaO —

Tableau 1

Cyanuration du minerai levé en absence des résines échangeuses d'ions

Conditions		Produit	Teneur g/l Au	Rendement
Concentrations 0,05 % NaCN 0,05 % CaO	durée	solution	1,8	83,6
	τ = 2 h	résidu	0,7	16,4
	durée	solution	1,9	88,3
	τ = 4 h	résidu	0,5	11,7
	durée	solution	1,9	88,3
	τ = 6 h	résidu	0,5	11,7
0,05 % CaO τ = 4 h	0,025 %	solution	1,45	67,0
	NaCN	résidu	1,4	32,0
	0,05 %	solution	1,9	88,3
	NaCN	résidu	0,5	11,7
	0,10 %	solution	1,95	90,6
	NaCN	résidu	0,4	9,4

---

[1] H. W. Mac Farren, „Cyanide Practice", N. Y., 1912.

[2] J. E. Clenell, „Chemistry of Cyanide Solutions", N. Y., 1910.

[3] E. M. Hamilton, „Manual of Cyanidation", N. Y., 1920.

[4] J. Dawson, F. O. Read, F. D. L. Noakes et T. V. Arden, *Bull. Inst. of Min. Met.*, **651**, 247 (1961).

0,69 %, MgO – 0,29 %, As – 0,16 %, S – 0,81 %, Cu – 0,02 %, Zn – 0,01 %, Pb – 0,03 %, MnO_2 – – 0,01 %.

Les échantillons de minerai ont été lixiviés avec des solutions ayant des concentrations, variables de cyanure et de bases protectrices, dans un appareil de laboratoire, $n = 60$ rot/min, en respectant la proportion 200 g minerai à 400 ml solution. Les expériences ont porté sur du minerai « frais » et sur du minerai levé pour écarter les impuretés solubles qui pourraient réagir avec le cyanure, en présence et en absence des résines échangeuses d'ions. On a utilisé dans les expériences une résine base forte du type polistyrol avec des groupements actifs d'ammonium quaternaire, en granules, $d = 0{,}4 - 0{,}9$ mm, ayant le volume spécifique 3,32 cm^3/g. Au début de l'expérience la résine a été chargée avec le contre-ion Cl^-, en utilisant les procédés habituels.[5]

Etant donné que la résine devait être agitée avec un jus minéral abrasif, on a choisi une résine avec résistance mécanique élevée, AV – 17 – 16, ayant une quantité élevée de « cross-agent » – 16 % *divinylbensole.*

Tableau 2

Cyanuration du minerai levé en présence de la résine échangeuse d'ions

Conditions		Produit	Teneur g/l Au	Rendement
Concentrations 0,05 % NaCN 0,05 % CaO	durée	résine	1,9	88,3
	$\tau = 2$ h	résidu	0,5	11,7
	durée	résine	1,95	90,6
	$\tau = 4$ h	résidu	0,4	9,4
	durée	résine	1,95	90,6
	$\tau = 6$ h	résidu	0,4	9,4
0,05 % CaO $\tau = 4$ h	0,025 %	résine	1,5	55
	NaCN	résidu	1,4	45
	0,05 %	résine	1,95	90,6
	NaCN	résidu	0,4	9,4
	0,10 %	résine	2,0	93,1
	NaCN	résidu	0,3	6,9

Les résultats obtenus après la cyanuration dans les conditions mentionnées ci-dessus, ayant les durées et les concentrations de cyanure et des bases protectrices indiquées, sont présentés dans le tableau 1. Dans le tableau 2 on a présenté les résultats de la cyanuration menée dans des conditions identiques, mais en présence de la résine échangeuse d'anions.

---

[5] T. D. IONESCU, „Schimbători de ioni", Ed. Tehnică, Bucarest, 1964.

Afin que tous les anions cyanhydriques de la phase liquide soient adsorbés, la quantité de résine utilisée pour l'essai a dépassé délibérément la quantité qui résulterait du calcul.

La concentration de l'or dans la solution a été déterminée par l'évaporation à sec dans une capsule de porcelaine doublée d'une feuille de plomb (sans Ag), $\delta = 1$ mm, tandis que l'or adsorbé par la résine a été dosé après avoir brûlé la résine saturée sur une feuille de plomb du même type. Le résidu de l'évaporation et la cendre de la résine, enveloppés dans leurs feuilles de plomb, on été traités ensuite par les méthodes de la docimasie pour la détermination des métaux précieux. L'or du minerai a été dosé par les méthodes communes de la docimasie.

DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS

On observe que le minerai examiné lixivie facilement : à une durée d'agitation égale à 4 h et à une concentration de la cyanure de 0,10% NaCN, 90% de l'or du minerai est passé dans la phase liquide du système. La cyanuration en présence de la résine améliore le rendement d'extraction et accélère la réaction de dissolution. Ainsi, dans le cas de la cyanuration en l'absence des résines, on a obtenu un rendement d'extraction de 88,3% avec 4 heures d'agitation avec une solution titrant 0,05% NaCN et 0,05% CaO, tandis que dans des conditions identiques de lixiviation, mais en présence de la résine échangeuse d'ions, on a obtenu le même rendement après 2 heures.

Le phénomène peut être expliqué par l'accroissement du gradient de la concentration de l'aurocyanure à la surface du contact minéral-solution, causé par l'adsorption de l'or dissous par la résine :

$$\mathrm{Au\,(CN)_2^-} + \overline{\mathrm{RCl}} = \overline{\mathrm{RAu\,(CN)_2}} + \mathrm{Cl^-} \tag{2}$$

où R représente la carcasse cationique de la résine (la phase « résine » est indiquée par une ligne).

L'or dissous a été trouvé dans la phase résine, la solution utilisée pour la cyanuration étant pratiquement dépourvue d'or après l'expérience, ce qui confirme l'adsorption de celui-ci par la résine.

En même temps que l'or sont adsorbés par la résine les complexes cyanés de la solution :

$$\mathrm{Fe\,(CN)_6^{4-}} + 4\,\overline{\mathrm{RCl}} = \overline{\mathrm{R_4\,[Fe\,(CN)_6]}} + 4\,\mathrm{Cl^-} \tag{3}$$

$$\mathrm{Cu\,(CN)_4^{2-}} + 2\,\overline{\mathrm{RCl}} = \overline{\mathrm{R_2\,[Cu\,(CN)_3]}} + 2\,\mathrm{Cl^-} \tag{4}$$

$$\mathrm{Cu\,(CN)_2^-} + \overline{\mathrm{RCl}} = \overline{\mathrm{R\,[Cu\,(CN)_2]}} + \mathrm{Cl^-} \tag{5}$$

$$\mathrm{Zn\,(CN)_4^{2}} + 2\,\overline{\mathrm{RCl}} = \overline{\mathrm{R_2\,[Zn\,(CN)_4]}} + 2\,\mathrm{Cl^-} \tag{6}$$

$$\mathrm{Zn\,(CN)_3^-} + \overline{\mathrm{RCl}} = \overline{\mathrm{R\,[Zn\,(CN)_3]}} + \mathrm{Cl^-} \tag{7}$$

$$\mathrm{Ag\,(CN)_2^-} + \overline{\mathrm{RCl}} = \overline{\mathrm{R\,[Ag\,(CN)_2]}} + \mathrm{Cl^-} \tag{8}$$

ou sous la forme la plus générale :

$$\mathrm{Me\,(CN)}_i^{n-} + n\,\overline{\mathrm{RCl}} = \overline{R_n\,[\mathrm{Me\,(CN)}_i]} + n\,\mathrm{Cl^-},$$

où $n = 1 - 4$ représente la valence de l'anion cyanhydrique complexe et

$i = 2 \div 6$ est le numéro coordinatif.

La résine adsorbe aussi les anions libres de la solution

$$CN^- + \overline{RCl} = \overline{RCN} + Cl^- \qquad (9)$$

$$OH^- + \overline{RCl} = \overline{ROH} + Cl^- \qquad (10)$$

ou d'autres anions qui peuvent se former dans la solution à la suite de la réaction entre la cyanure alcaline et les éléments du minerai, par exemple l'anion CNS^- :

$$CNS^- + \overline{RCl} + \overline{RCNS} + Cl^-. \qquad (11)$$

Le degré de l'adsorption de chaque anion des réactions présentées ci-dessus s'établit conformément aux lois générales de l'équilibre des réactions aux échangeurs d'ions solides.[6,7]

Les réactions (3)—(8) conduisent à l'écartement des complexes cyanés de la solution de la lixiviation, en prévenant ainsi leur accumulation dans la solution et la « fatigue » de l'agent de lixiviation.

C'est-à-dire que la dissolution de l'or s'accélère aussi à cause de l'adsorption par la résine des combinaisons de ballast qui freinent le processus. On a supposé que le ralentissement de la cyanuration en présence d'une accumulation des complexes cyanés serait dû aux phénomènes de surface, particulièrement à la formation, à la surface des particules minérales et même d'or, d'une pellicule de cyanure des métaux lourds qui, en écranant les granules de la solution, empêche l'accès de l'agent de lixiviation vers l'or. L'existence de ces films a été démontrée récemment par M. Ivanovski à l'aide des isotopes radioactifs.[8] L'existence des précipités à la surface des granules minérales peut être démontrée aussi par calcul.

Julian, Smart et Allen[9] ont mentionné pour la première fois la propriété des complexes cyanés des métaux communs de dissoudre l'or, phénomène expliqué par la séparation de ces complexes en un ou plusieurs groupes cyanogènes qui dissolvent , à proprement parler, l'or.[10]

Dans le cas particulier du cuprocyanure, le calcul de la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de l'or avec la formation de l'aurocyanure et du précipité brun de cyanure inférieur de cuivre est le suivant :

$$\begin{array}{lll}
1. & 4Cu(CN)_2^- + 2Au = 4CuCN + 2Au(CN)_2^- + 2e & \Delta F_1^0 = -1\,968 \text{ cal.} \\
2. & H_2O + 1/2\, O_2\,(\text{gaz}) - 2e = 2OH^- & \Delta F_2^0 = -18\,480 \text{ cal.} \\
3. & 1/2\, O_2(aq_2) = 1/2\, O_2(\text{gaz}) & \Delta F_3^0 = \text{L}\,1\,952 \text{ cal.} \\
\hline
\end{array}$$

$$4Cu(CN)_2^- + 2Au + H_2O + 1/2\, O_2(\text{gaz}) = 4CuCN + 2Au(CN)_2^- + 2OH^- \qquad (12)$$

$$\Delta F^0 = -22\,400 \text{ cal.}$$

---

[6] F. Helferich, „Ionenaustauscher'', Band I, 1959.

[7] I. Plaksin et S. Tătaru, „Khidrometallurgia s primeneniem ionitov''. Ed. Metallurgia, Moscou, 1964.

[8] M. S. Ivanovski, *Sbornik Trudov MITMIZ*, nº 27, Moscou, 1957.

[9] M. F. Julian, E. D. Smart et A. W. Allen, „Cyaniding Gold and Silver Oros'', London, 1921.

[10] I. N. Plaskin, „Metallurghia blegorodnyh metallov'', Metallurgizdat, 1958.

d'où l'on peut calculer la constante d'équilibre de la réaction (12),

$$K = 2{,}58.10^{16}.$$

On a calculé d'une manière analogue la variation de l'énergie libre et la constante d'équilibre pour la réaction de dissolution de l'or par le cyanure complexe de zinc :

$$2Zn(CN)_4^{2-} + 2Au + H_2O + 1/2O_2(gaz) = 2Zn(CN)_2 + \\ + 2Au(CN)_2^- + 2OH^- \qquad (13)$$

$$\Delta F^0 = -30\ 796 \text{ cal et } K = 3{,}65.10^{22}.$$

Les combinaisons avec une teneur minimum de cyanure, CuCN et $Zn(CN)_2$, formées à la suite des réactions (12) et (13), sont des précipités qui se déposent à la surface des granules d'or en empêchant l'accès de l'agent de lixiviation vers sa surface. Il en résulte que la passivation de l'or et la « fatigue » des solutions de cyanure sont dues à un phénomène physique d'écranation des granules d'or par des substances solides qui à leur tour résultent de la composition chimique complexe du système hétérogène minéral-solution. En ajoutant de la résine échangeuse d'ions dans ce système, la composition chimique de la phase liquide se simplifie par l'adsorption des anions complexes des métaux lourds, et on élimine ainsi la possibilité de la formation des précipités à une teneur réduite de cyanure, et la passivation de l'or.

Mais l'adsorption des cyanures complexes par la résine élimine également la possibilité de dissolution de l'or par les groupes cyanogènes détachés des cyanures complexes des métaux communs. On peut ainsi expliquer le fait qu'en lixiviant l'or à l'aide des solutions faibles de cyanure — 0,025 % NaCN (voir les tableaux) — la dissolution de l'or est plus réduite en présence de la résine que dans le cas de la cyanuration proprement dite.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 1001–1008 (1965)

ELECTROCHEMISTRY OF CARBONIUM IONS. I.

ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF 1,5-DIKETONES

CRISTINA BRATU and A. T. BALABAN

Institute for Atomic Physics, P. O. Box 35, Bucharest

Received March 5, 1965

Alkyl- and phenyl-substituted 1,5-diketones have been oxidized on a rotating platinum electrode. The oxidation products of the phenyl-derivatives are pyrylium salts. The electrooxidation potentials have been determined; the higher they are, the smaller is the yield of pyrylium salt in hydride transfers to carbonium ions. The oxidation is probably a two-electron process.

INTRODUCTION

In 1916 Dilthey [1] showed that 1,5-diketones like 1,3,5-triphenyl-1,5-pentanedione are dehydrated and dehydrogenated by ferric chloride in hot acetic anhydride to pyrylium salts. He supposed that the dehydrating agent was the anhydride and that the oxidizing agent was $Fe^{3\oplus}$ which is reduced to $Fe^{2\oplus}$. Later works showed that Lewis acid catalysts like stannic chloride or antimony pentachloride [2] or Brønsted acids like perchloric,[2] polyphosphoric or sulphuric acid [3] in acetic anhydride are effective. Simalty [4] showed that triphenylmethyl perchlorate could also convert 1,5-diketones into pyrylium salts, and one of us [5] proved that the t-butyl cation could replace Ph_3CClO_4. These observations suggest that Dilthey's supposition must be corrected; the oxidation of the 1,5-diketone is in fact a hydride transfer to a carbonium ion ($Ph_3C^{\oplus}$, $Me_3C^{\oplus}$ or $CH_3CO^{\oplus}$), and the catalyst does not undergo a valency change.[5] The metallic ion is reduced only in reactions proceeding in the absence of an organic cation, such as hydride abstractions by antimony pentachloride. [6]

Hydride transfer reactions [7] are a particular case of anion transfers.[8] The anion ($H^{\ominus}$, $CN^{\ominus}$, $OR^{\ominus}$) is not set free in the reaction which may be described as an SE_2 attack on hydrogen. Reagents like *p*-trimethylammonium benzenediazonium chloride—fluoborates give different products in radicalic (copper-catalyzed) and ionic reductions (hydride transfers).[9]

---

[1] W. Dilthey, *J. prakt. Chem.*, [2], **94**, 53 (1916); **95**, 107 (1917); **101**, 177 (1921).

[2] C. F. H. Allen and H. R. Sallans, *Canad J. Research*, **9**, 574 (1933).

[3] Z. S. Ariyan and H. Suschitzky, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 2242.

[4] M. Simalty-Siemiatycki and R. Fugnitto, *Bull. Soc. chim. France*, **1961**, 538.

[5] A. T. Balaban, *Compt. rend.*, **256**, 4239 (1963).

[6] J. Holmes and R. Pettit, *J. Org. Chem.*, **28**, 1695 (1963).

[7] N. C. Deno, H. J. Peterson and G. S. Saines, *Chem. Rev.*, **60**, 7 (1960).

[8] H. Meerwein, V. Hederich, H. Morschel and K. Wunderlich, *Liebigs Ann. Chem.*, **635**, 1 (1960).

Starting from the observation that tropylium is formed by hydride transfer from tropylidene to triphenylmethyl perchlorate,[10] such processes have been extensively studied, both for the preparation of stable cations (substituted tropylium [11], substituted [4] and unsubstituted pyrylium,[12] perinaphthenylium [13] or cyclopropenylium cations, [14] etc.) and for comparing the relative hydride donor and acceptor abilities of various compounds. The final position of the equilibrium (1)

$$R-H+\overset{\oplus}{R'} \rightleftarrows \overset{\delta\oplus}{R}\ldots H\ldots \overset{\delta\oplus}{R'} \rightleftarrows \overset{\oplus}{R}+H-R' \qquad (1)$$

depends on the relative stabilities of the $R^{\oplus}$ and $R'^{\oplus}$ carbonium ions: the more stable $R^{\oplus}$ displaces the less stable $R'^{\oplus}$ ion from its hydride. [15–18] The stability order of various carbonium ions found from the kinetics and equilibria of competitive reactions is tropylium > triphenylcyclopropenylium > perinaphthenylium > trianisylmethyl > xanthylium > tritolylmethyl > dianisylmethyl > triphenylmethyl > tri-(*p*-chlorophenyl)-methyl > *p*-nitrophenyl-diphenylmethyl > diphenylmethyl > tri-(*p*-nitrophenyl)-methyl. [16–17] A different approach to the stability order has been developed by Deno [19–21] on the basis of the reaction (2).

$$R-OH+H^{\oplus} \rightleftarrows R^{\oplus}+H_2O \qquad (2)$$

By evaluating [19] $pK_{R^{\oplus}} = \log \dfrac{a_{R^{\oplus}}\cdot a_{H_2O}}{a_{ROH}\cdot a_{H^{\oplus}}}$ for various di- and triarylmethyl carbinols on the basis of reaction (2), it appeared that at constant steric effects, the rates of the hydride transfers (1) are given by[20] $\log k = \text{const.}\,(pK_{R'^{\oplus}} - pK_{R^{\oplus}})$. Thus a close parallelism exists between hydride transfers between Lewis acids and protolytic equilibria (proton transfers between bases), in that in neither process does the transferred entity have a kinetic existence; both processes may be viewed as displacements on hydrogen. Every aspect of acid-base processes must therefore find its counterpart in hydride transfers.[21]

---

[9] H. Meerwein, K. Wunderlich and K. F. Zenner, *Angew. Chem.* (*Internat. Ed.*) **1**, 613 (1962).

[10] H. J. Dauben Jr., F. A. Gadecki, K. M. Harmon and D. L. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 4557 (1957).

[11] C. Jutz and F. Voithenleitner, *Chem. Ber.*, **97**, 29, 1337 (1964); C. Jutz, *Chem. Ber.*, **97**, 1349 (1964).

[12] J. Degani, R. Fochi and C. Vincenzi, *Gazz. chim. Ital.*, **94**, 203 (1964).

[13] W. Bonthorne and D. H. Reid, *Chem. and Ind.*, **1960**, 1192; *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2773; D. H. Reid and R. G. Sutherland, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3295; D. H. Reid *et al.*, *Tetrahedron Letters*, **1961**, 530.

[14] R. Breslow, H. Höver and H. W. Chang, *J. Amer. Chem Soc.*, **84**, 3168 (1962).

[15] D. Sullivan and R. Pettit, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 401.

[16] H. J. Dauben Jr., personal communication.

[17] H. J. Dauben and L. M. Mc Donough (cited after ref. 18), Abstracts 142nd Meeting of the American Chem. Soc., Sept. 1962, p. 55 Q; L. M. Mc Donough, Thesis.

[18] A. W. Krebs, *Angew. Chem.*, **77**, 10 (1965).

[19] N. C. Deno, J. Jaruzelski and A. Schriesheim, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3044 (1955); **82**, 4719 (1960).

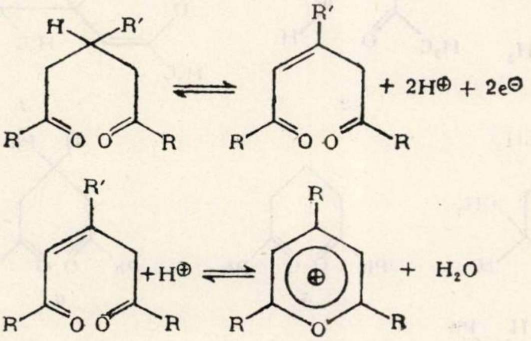
[20] N. C. Deno, N. Friedman, J. D. Hodge, F. P. McKay and G. Saines, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4713 (1962): N. C. Deno, *Chem. Eng. News*, No. 40, 88 (1964).

A different approach than those previously examined would be the splitting of process (1) into two half-reactions which could be studied electrochemically

$$R - H \rightleftharpoons R^{\oplus} + H^{\oplus} + 2e^{\ominus} \qquad (1a)$$

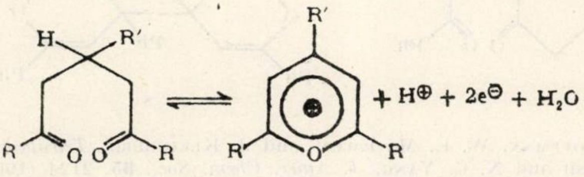
$$R'^{\oplus} + H^{\oplus} + 2e^{\ominus} \rightleftharpoons R' - H \qquad (1b)$$

In order to develop a basis for future correlations between rates of hydride transfers and redox potentials of half-reactions like (1a), the present paper reports oxidation potentials of 1,5-diketones. These compounds may be dehydrogenated to tautomeric 1,5-enediones (pseudobases of pyrylium salts) in process (3) (one proton and two electrons constitute the hydride ion in hydride transfer reactions). The *cis* isomers of these 1,5-enediones undergo dehydration and cyclization to pyrylium salts in acid medium, by reaction (4).



(3)

The overall process is



(3) + (4)

Despite the complexity of these equilibria, an electrochemical study could help in placing pyrylium salts between other carbonium ions in the stability sequence, could evidence the effect of substituents, and predict the course of hydride transfers involving pyrylium cations or 1,5-diketones.

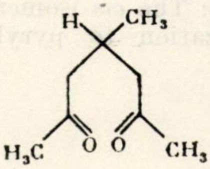
Electrooxidations of 1,5-diketones to pyrylium salts do not seem to have been reported. Anodic reductions with magnesium electrodes have however been studied. [22] On the other hand, electrooxidation potentials of many hydrocarbons have been reported. [23] Tropylidene was electrooxidized to tropylium by a two-electron process (1a). [24] The reported [25] oxidation potential of triphenylmethane (also a two-electron process) is + 0.576 volts *versus* SCE (0.29 volts *vs* Ag, $AgNO_3$).

---

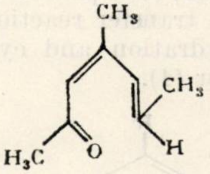
[21] N. C. Deno, G. Saines and M. Spangler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3295 (1962); N. C. Deno *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2991, 2995, 2998 (1963).

We determined electrooxidation potentials of 1,5-diketones *1*, *5*, *6* and *7* in acetonitrile solution against Ag/Ag^+ electrodes with a rotating platinum electrode. Acetonitrile was first used as a solvent for polarographic reductions by Wawzonek [26]; electrooxidations of organic compounds in acetonitrile on a platinum electrode were first studied by Lund, [27, 28] then by Geske [24, 29] and more recently by Billon. [30, 31]

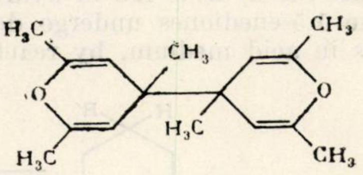
For comparison, we also measured electrooxidation potentials of compounds *2*, *3*, *4* which could yield the same 2,4,6-trimethylpyrylium salt as that prepared from the 1,5-diketone *1* :



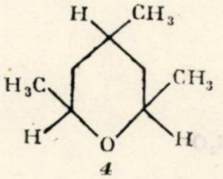
1



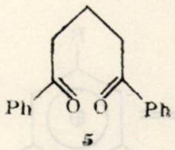
2



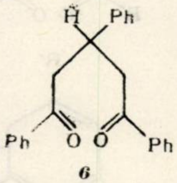
3



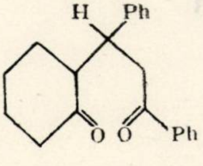
4



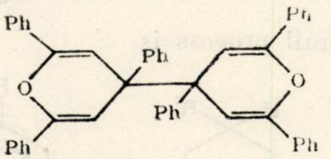
5



6



7



8

---

[22] W. D. Hoffman, W. E. Mc Ewen and J. Kleinberg, *Tetrahedron*, **5**, 293 (1959).

[23] E. S. Pysh and N. C. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2124 (1963).

[24] D. H. Geske, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4145 (1959).

[25] V. G. Lukianitsa and G. D. Halpern, *Izvestia Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, **1956**, 130.

[26] S. Wawzonek *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 457 (1952) ; **102**, 235 (1955) ; **103**, 456 (1956).

[27] H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **11**, 491 (1957).

[28] H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **11**, 1323 (1957).

[29] A. I. Popov and D. H. Geske, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 2074 (1957) ; D. H. Geske, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1062 (1959).

[30] J. P. Billon, J. *Electroanalyt. Chem.*, **1**, 486 (1959–1960).

[31] J. P. Billon, *Ann. Chim. (France)*, [13], **7**, 183 (1962) ; *Bull. Soc. chim. France*, **1961**, 1923.

EXPERIMENTAL

Reagents. Commercial reagents were used as follows: acetonitrile (Carlo Erba *p.a*) was neutralized with anhydrous potassium carbonate, then distilled twice over phosphorus pentoxide; lithium and sodium perchlorates were dried in vacuum at 100°; 70% perchloric acid was used.

1,5-Diphenylpentanedione[32], m.p. 64° (from ethanol-petroleum ether 1 : 4) was prepared by Friedel-Crafts reaction from glutaric acid dichloride, b.p.$_{10}$ 92° (obtained from glutaric anhydride and thionyl chloride). 1,3,5-Triphenyl-1,5-pentanedione[33] was obtained from chalcone[34] and acetophenone; m.p. 85° (from ethanol-acetic acid 1 :1). 3-(2′-Cyclohexyl-1′-one)-1,3-diphenylpropan-1-one[2] m.p. 144° (from ethanol) was prepared from cyclohexanone and chalcone. 4-Methyl-2,6-heptanedione and 4-methyl-3,5-heptadien-2-one were prepared[35] from 2,4,6-trimethylpyrylium perchlorate[36] and sodium borohydride in water and were separated by fractionation in vacuo. 2,2′,4,4′,6,6′-Hexamethyl- and -hexaphenyl-4,4′-bipyran were prepared[37] from the pyrylium salts and zinc powder. 2,4,6-Trimethyltetrahydropyran[38] was obtained by catalytic reduction of 3,5-dimethyl-2-acetylfuran over platinized carbon at 200–210° at atmospheric pressure.

Apparatus. Current-tension voltammetric curves were recorded with a Heyrovsky type LP 55 polarograph; the galvanometer sensitivity was 2.10^{-9} A/mm.m. The potential of the compensating electrode Ag/Ag^{+} 10^{-2} M was measured with a RFT type 190 pH-meter relatively to the saturated calomel electrode and was found to be +0.28 V (literature values for 10^{-1} molar solutions 0.30 V,[39a] 0.302 V,[39b] or 0.29 V;[30] for 10^{-2} molar solutions 0.29 V[40]). The resistance of the microcell, measured with a RFT Wheatstone bridge, was 1800 ohms.

Measurements. The electrolytic cell (fig. 1) had ca. 25 ml capacity. The anode was a rotating platinum microelectrode filled with mercury for electrical contact.[30] It was driven by an electrical motor with rotation speed 600 r.p.m. The reference electrode was a glass tube ending in a G4 sintered glass filter with an area of 1 cm^2, filled with 0.1 M lithium perchlorate solution; by electrolytical dissolution of silver a concentration of 10^{-2} M of silver ions was built up; a silver wire with 1.4 mm diameter dips into this solution. This reference electrode was placed in the side-arm of the cell.

Anodic polarization was applied to the platinum electrode; the voltage was raised from zero volts to + 2.6 volts *versus* the silver electrode. The measurements were reproducible within 0.02 volts; this is also the accuracy of the measurements, and it could be raised by employing a sinchronous motor.

Preparative runs were carried out with the diketones *2* and *6* in a specially constructed macro-cell (fig. 2) with a stationary platinum anode (area 0.8 cm^2); the anodic and cathodic compartments were separated by a G4 sintered glass filter. In the upper anodic compartment (ca. 25 ml capacity) the solution of triphenylpentanedione (*6*) in acetonitrile with 0.1 N lithium perchlorate was placed ; the external beaker with the mercury pool cathode was filled with 0.1 N perchloric acid in acetonitrile. The electrolysis was carried out with a current density 5 mA/dm², for three hours. During the electrolysis the solution in the anodic compartment developed a pink colour. After electrolysis, the solution was evaporated to dryness on a steam bath, and the remaining diketone was removed by washing with ether. The residue gave an identical infrared spectrum with 2,4,6-triphenylpyrylium perchlorate in the case of compound *6*.

---

[32] C. S. Marvel and D. J. Casey, *J. Org. Chem.*, **24**, 957 (1959).

[33] St. von Kostanecki and G. Rossbach, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **29**, 1488 (1896).

[34] E. P. Kohler and H. M. Chadwell, *Org. Synth. Coll. Vol. 1*, 2nd Ed., 78 (1941).

[35] A. T. Balaban, G. Mihai and C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron*, **18**, 257 (1962).

[36] A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, *Org. Synth.*, **44**, 98 (1964).

[37] A. T. Balaban, C. Bratu and C. N. Rențea, *Tetrahedron*, **20**, 265 (1964).

[38] N. I. Shuikin, I. F. Belski, A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, *Izvestia Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, **1962**, 491.

[39a] R. C. Larson, R. T. Iwamoto and R. N. Adams, *Analyt. Chim. Acta*, **25**, 371 (1961);
[b] J. W. Loveland and G. R. Dimeler, *Analyt. Chem.*, **33**, 1196 (1961).

[40] V. A. Pleskov, *Zhur. fiz. Khim.*, **22**, 351 (1948).

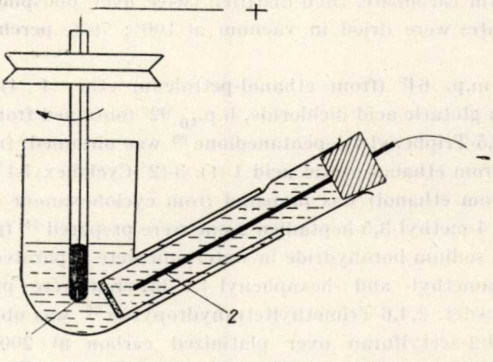


Fig. 1. — Voltammetric cell : 1 — platinum rotating anode ; 2 — silver reference electrode.

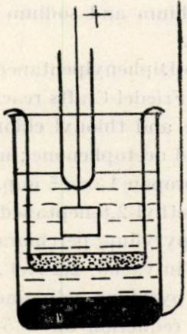


Fig. 2. — Electrolytic cell.

RESULTS AND DISCUSSION

Electrooxidation potentials of compounds *1—8* are presented in table 1. The following remarks may be made.

Table 1

Electrooxidation potentials ($E_{1/2}$ ox), versus the Ag/Ag+ 0.01 N electrode in acetonitrile

	Compound	Electrolyte	$E_{1/2}$ ox volts	Wave[a] shape
1	4-Methyl-2,6-heptanedione	0.1 N $LiClO_4$	1.28	N
		0.1 N $HClO_4$	1.65	D
2	4-Methyl-3,5-heptadien-2-one	0.1 N $LiClO_4$	0.64	N
		0.1 N $HClO_4$	1.66	D
3	2,2′,4,4′,6,6′-Hexamethyl-4,4′-bipyran	0.1 N $LiClO_4$	0.72	N
4	2,4,6-Trimethyltetrahydropyran	0.1 N $LiClO_4$	0.92	N
5	1,5-Diphenyl-1,5-pentanedione	0.1 N $LiClO_4$	2.10	D
6	1,3,5-Triphenyl-1,5-pentanedione	0.1 N $LiClO_4$	1.80	D
		0.1 N $HClO_4$	1.90	D
7	3-(2′-Cyclohexyl-1′-one)- -1,3-diphenylpropan-1-one	0.1 N $LiClO_4$ 0.1 N $HClO_4$	1.72 1.80	D D
8	2,2′,4,4′,6,6′-Hexaphenyl-4,4′-bipyran	0.1 N $LiClO_4$	1.44	D

[a] Normal (N); deformed, with maximum (D).

1. Alkyl substituents give rise to much lower electrooxidation waves than phenyl substituents. In order to see whether this difference is due to different oxidation products, preparative electrooxidations were

carried out with compounds *2* and *6* in acetonitrile with perchloric acid. After electrolysis, the solvent was evaporated on a steam bath and the residue was extracted with ether. The remaining solid was analyzed by infrared spectroscopy[41] : in the oxidation of *6*, the product was 2,4,6-triphenylpyrylium perchlorate ; in the oxidation of *2*, no trimethylpyrylium perchlorate could be detected. Possibly alkyl side-chains may undergo oxidation more easily, leading to volatile products. There is a big difference between oxidations performed in the presence of lithium perchlorate and perchloric acid for the alkyl-substitued diketones *1* and *2*, which could be due to the formation of different products in acid and in neutral solution, or to the presence of water in the solution containing 70% perchloric acid. On the contrary, the differences between $E_{1/2\,ox}$ in $LiClO_4$- or $HClO_4$-containing solutions of phenyl-substituted ketones *6* and *7* are insignificant.

2. Although a discussion of the results obtained with alkyl-substituted compounds *1*—*4* is at present speculative, one can suppose that compounds *1* and *2* yielding the same value of $E_{1/2\,ox}$ in acid medium undergo similar conversions. The formation of the same pyrylium salts from phenyl-substituted 1,5-pentanediones (cf. *1*) and from 2,4-pentadien-1-ones (cf. *2*) was evidenced by Dilthey.[42]

3. A comparison between $E_{1/2\,ox}$ values for compounds *5*—*7* is instructive, in so far as they increase in the order $7 < 6 < 5$; this parallels the order of the yields in the preparation of pyrylium salts by hydride transfer from these diketones to acceptors such as $Ph_3C^{\oplus}$,[4] $FeCl_3 + Ac_2O$,[1] $tBuCl + AlCl_3$,[5] etc. :[2,3] the yields decrease in the sequence $7 > 6 > 5$. In both sequences the differences are small between compounds *6* and *7* and big for compound *5*.

4. A comparison between the $E_{1/2\,ox}$ values of tropylidene and of the 1,5-diketones reported in the present paper cannot be directly drawn. Indeed, the oxidation of tropyilidene is a simple process of type (1a), while that of 1,5-diones is a composite process (3)+(4), in which the tautomerization of initial 1,5-diones and final 1,5-enediones, the *cis-trans* isomerism of the latter, and the dehydration step considerably influence the free energy of the process. Tropylidene has $E_{1/2\,ox} = 1.13 \pm 0.03$ volts *versus* $Ag/AgNO_3$ in acetonitrile,[24] a much lower value than those of compounds *5*—*7* from table 1. However, the $pK_{R^{\oplus}}$ values of tropylium and phenyl-substituted pyrylium salts cannot be very different since they are formed with comparative ease by hydride transfer to $Ph_3C^{\oplus}$.

5. If the height of the limiting current for compound *7* (with 0.1N perchloric acid in acetonitrile) is plotted against the concentration, the

---

[41] A. T. Balaban, G. D. Mateescu and M. Elian, *Tetrahedron*, **18**, 1083 (1962).
[42] W. Dilthey, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **50**, 1008 (1917).

straight line of figure 3 is obtained, leading to a ratio i/c = 16 mA.l/mole. For tropylium the reported [24] ratio is 11.3 mA.l/mole. The number of electrons involved in the electrooxidation of diketone *7* was determined by comparing the wave height with that of anthracene at equal concentrations of 5.10^{-3} moles/l (we found $E_{1/2\,ox}$ for anthracene in acetonitrile with 2N $NaClO_4$ 1.07 V *vs.* SCE : literature value [23] 1.09 V). The heights being equal, and anthracene being oxidized in a two-electron process [28, 43] (cf. however ref.[44]), the electrooxidation of 1,5-diketone seems to be a two-electron process (3) like the oxidation of tropylidene (1). However, the $E_{1/2\,ox}$ values for anthracene and for *7* differ greatly; moreover, a comparison of the currents for *6* and for hydroquinone yielded conflicting results, so that the number of electrons involved cannot be considered as definitely settled.

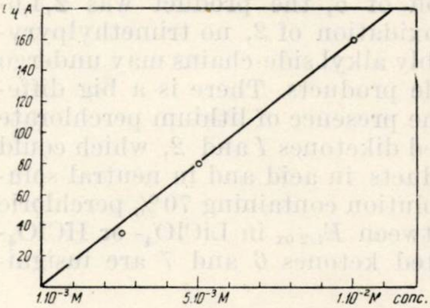


Fig. 3. — Plot of the height of the oxidation wave *versus* concentration of diketone *7*.

---

[43] J. J. O'Connor and G. A. Pearl, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 335 (1964).
[44] K. E. Friend and W. E. Ohnesorge, *J. Org. Chem.*, **28**, 2435 (1963).

Revue Roumaine de Chimie, 10, 1009–1024 (1965)

NOUVEAUX COMPOSÉS À ACTION PARASYMPATHICOLYTIQUE DANS LA CLASSE DES ESTERS CARBAMIQUES *ortho*-SUBSTITUÉS*

AL. MAVRODIN, CĂTĂLINA DEMETRESCU, C. CHIRIŢĂ et IRINA PREDESCU

Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté de Pharmacie de Bucarest

Reçu le 12 février 1965

On a synthétisé une nouvelle classe de produits, non citée dans la littérature : esters de l'acide N-diphénylméthyl-carbamique utilisant la réaction de dégradation Curtius appliquée à l'azyde de l'acide diphénylacétique, en présence de différents alcools et carbinols aryliques. La structure de ces produits a été exactement établie par voie chimique et spectrométrie en infrarouge et ultraviolet. L'examen pharmacodynamique a montré que ces corps possèdent une activité spasmolytique de type neurotrope.

Nombreux médicaments de synthèse, parmi les plus récents, employés sur une grande échelle dans la thérapie moderne, agissent sur l'organisme par l'intermédiaire du système nerveux central ou périphérique. Les mécanismes physiologiques d'action, exercés par l'intermédiaire du système nerveux, présentent une importance toute spéciale, tant pour les corrélations neuroendocrines que pour les processus d'immunité.

Plusieurs médicaments, agissant sur le système nerveux ainsi que dans la maladie cancéreuse, ont mis en évidence, pour la chimiothérapie moderne, l'importance des composés dérivés des esters carbamiques.

Ainsi, en 1946 Paterson et ses collab.[1] ont démontré par expérimentation que les esters carbamiques présentent une efficience remarquable dans le traitement du myélôme multiple et de la leucémie chronique, grâce à un phénomène d'empêchement de respiration cellulaire.

Dans le but de préciser le mécanisme d'action des esters carbamiques, E. Boyland et E. Rhoden, [2] après de nombreuses investigations, ont conclu que ces esters ont une action mutagène, influençant le métabolisme des acides nucléiques de la cellule tumorale, par inhibition d'une phosphokinase, non pas encore identifiée.

---

* Ce travail a été communiqué au Congrès National de Pharmacie à Opatija-Yougoslavie, dans la Séance du 13 octobre 1964.

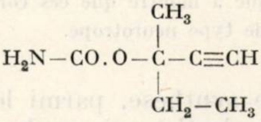
[1] E. A. Paterson, A. Edith, A. Haddow, A. Thomas et J. M. Watkinson, *Lancet*, **1**, 677 (1946).

[2] E. Boyland et E. Rhoden, *Biochem. J.*, **44**, 528 (1946).

La même conception a servi de guide aux recherches de Hans von Euler,[3] qui, en 1959, exprime l'hypothèse que les esters carbamiques interviendraient au niveau du métabolisme purinique des cellules cancéreuses, arrêtant ainsi la mitose.

D'ailleurs, Haddow[4] avait démontré dans des recherches antérieures, que les esters carbamiques simples agiraient par un mécanisme de compétition, comme antagonistes des précurseurs des acides nucléïques des cellules néoplasiques. L'idée du mécanisme d'action compétitif, par laquelle les esters carbamiques réaliseraient le frainage de la mitose, faisant fonction d'antagonistes des métabolytes, a été récemment établie par Larionov[5] qui, en systématisant les conclusions de la littérature dans ce domaine, situe les esters carbamiques dans la catégorie des antimétabolytes.

Conséquents avec la tendance, de plus en plus admise, d'étudier les effets pharmacodynamiques multiples, propres à une certaine structure moléculaire unique, nous devons reconnaître l'importance toute spéciale que présentent les esters carbamiques comme médicament à action tranquillisante. Ainsi, dans la thérapie des psychoses, le 3-méthylepentine-3-ol-carbamate (N-Oblivon)

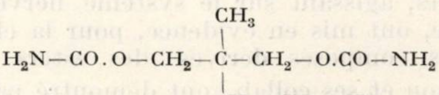


$$H_2N-CO.O-\underset{CH_2-CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C{\equiv}CH$$

N-Oblivon

est un ester carbamique très souvent employé, à action neurosédative, anticonvulsivante et hypnotique.

De même, le Méprobamate à large emploi thérapeutique



$$H_2N-CO.O-CH_2-\underset{CH_2-CH_2-CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-O.CO-NH_2$$

Méprobamate

(Pertranquil, Miltown) est un dicarbamate du 2-méthyl-2*n*-propyl-1,3-propandiol aux puissants effets d'inhibition de l'activité des psychomoteurs et de calmant des phénomènes d'hyperexcitabilité en général, écartant les émotions, l'état de colère et d'anxiété. Les carbamates sont en général des hypnotisants, exerçant aussi une action narcotique. Le mécanisme interne par lequel les esters carbamiques exercent une action tranquillisante (sédative) n'est pas encore connu.

---

[3] H. Euler, *Arkiv Kemi*, **15**, 16, 211 (1960).

[4] A. Haddow et W. A. Sexton, *Nature*, **157**, 500 (1946).

[5] L. F. Larionov, „Chimioterapia tumorilor maligne", Ière éd., Edit. Medicală, Bucarest, 1963, p. 227.

À la suite de toute une série d'études systématiques, effectuées dans notre laboratoire,[6, 7, 8] nous avons réussi à obtenir de nouvelles classes d'esters carbamiques actifs, dérivés du *p*-chlor-diphényl-sulfone. A cette occasion, nous avons démontré l'importance du groupement ester carbamique pour l'activité exercée sur le système nerveux végétatif, lorsque ce groupement est associé à des structures vinilogues, réactives par leur forte densité électronique.

Dans une autre série de recherches,[9, 10] a été prouvée l'importance de la configuration diphényl-méthanique dans certaines classes de nouveaux composés, à action multiple (ganglioplégique, antidépressive, spasmolytique, etc.) sur le système nerveux.

Toutes ces recherches se sont basées sur les conclusions de la littérature des dernières années, qui ont mis en évidence le rôle de la composante à structure diphényl-méthanique de la molécule des médicaments spasmolytiques neurotropes, dérivés de l'acide acétique substitué.

L'efficacité de cette composante redouble particulièrement lorsqu'elle est associée dans une seule molécule, à différents radicaux, aryl-alkyliques ou amino-alkyliques.[11, 12]

Suivant cette direction de recherche, nous nous sommes proposé dans le présent travail de préparer de nouveaux composés plus actifs et moins toxiques, par la réunion dans une seule molécule du groupement ester carbamique à la composante diphényl-méthanique, d'une part, et de différents radicaux aryl-alkyliques, ayant une structure vinilogue, d'autre part.

De cette manière, le radical diphényl-méthyle est relié à l'atome d'azote du groupement ester carbamique et les radicaux aryl-alkyliques substituent l'atome d'hydrogène de la fonction hydroxyle de ce groupement.

Nous avons ainsi réalisé une nouvelle classe d'esters N-diphényl-méthyl-carbamiques *o*-substitués, pleine de promesses du point de vue thérapeutique.

Ces composés ont été synthétisés à partir de l'hydrazide de l'acide diphényl-acétique, qui, sous l'action de l'acide azoteux se transforme en azide correspondante. L'azide a été dégradée selon la méthode Curtius sans isoler l'ester izocyanique intermédiaire, apparu à la suite d'une transposition intramoléculaire réelle, en présence de certains alcools aryl-

---

[6] V. Zotta, D. Oţeleanu, A. Morait, C. Chiriţă, E. Chilibon et Al. Mavrodin, *Farmacia Bucureşti*, **2**, 93 (1963).

[7] Al. Mavrodin, V. Zotta, C. Demetrescu, D. Oţeleanu, C. Chiriţă, A. Morait et E. Lehene-Chilibon, *Die Pharmazie*, **7**, 448 (1964).

[8] Al. Mavrodin, V. Zotta, C. Demetrescu, D. Oţeleanu, C. Chiriţă, A. Morait et E. Lehene, *Farmacia Bucureşti*, 331 (1964).

[9] M. Vanghelovici et C. Demetrescu, *Studii şi Cercetări Chim., Acad. R.P.R.*, **7**, 157 (1960) ; **8**, 99 (1961).

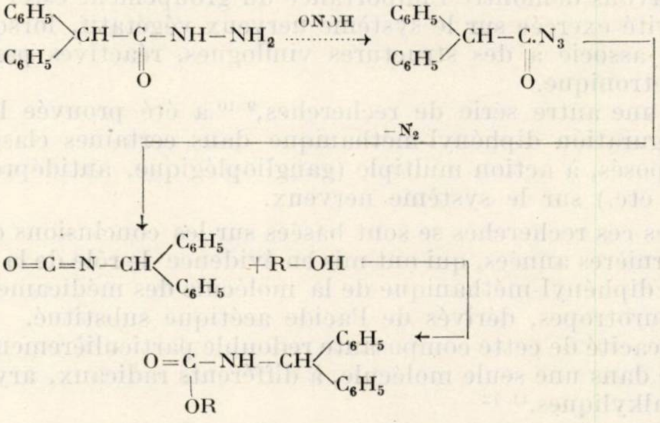
[10] M. Vanghelovici and C. Demetrescu, ,,Proceedings of the Vth International Congress of Biochemistry'', Moscou, 1961, 398.

[11] A. Burtner et J. Cusic, *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 263, 1582 (1943).

[12] K. Miyatake, S. Nagasaki, S. Ikimura et C. Hoji, *J. Pharm. Soc. Japan*, **75**, 1066 (1955).

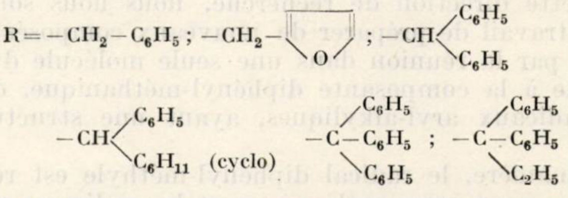
alkyliques, choisis par nous conformément aux prémisses pharmacodynamiques démontrées.

La voie de synthèse suit le schéma suivant général de réaction



$$(C_6H_5)_2CH-\underset{\parallel}{\overset{}{C}}(O)-NH-NH_2 \xrightarrow{ONOH} (C_6H_5)_2CH-C(=O)-N_3 \xrightarrow{-N_2} O=C=N-CH(C_6H_5)_2 + R-OH \rightarrow O=C(OR)-NH-CH(C_6H_5)_2$$

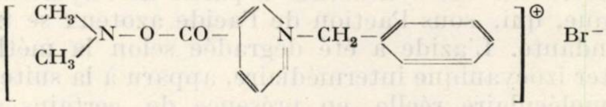
dans laquelle



$R = -CH_2-C_6H_5\,;\ -CH(C_6H_5)_2\,;\ -CH(C_6H_5)(C_6H_{11})$ (cyclo) ; $-C(C_6H_5)_3\,;\ -C(C_6H_5)_2(C_2H_5)$

Le choix de ces alcools aryl-alkyliques a été effectué selon certains critères, ayant pour but de développer l'effet physiologique, à savoir :

1) Nous avons choisi l'alcool benzylique, parce que l'on connaît certains médicaments de valeur, dérivés de ce dernier, tels que le Benz-pyrinium [bromure de 1-benzyl-3-(diméthyl-carbamil-oxy)- pyridinium] :



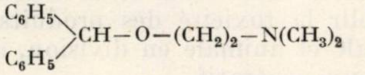
dans lequel nous trouvons associé cet alcool à fonction d'ester carbamique.

2) Nous avons employé l'alcool furfurylique en nous fondant sur l'examen critique des constatations que nous fournissent les chercheurs japonais K. Miyatake, S. Ichimura et C. Hoji, [12] qui réussissent à beaucoup développer l'activité de certains produits de synthèse, par l'introduction du noyau furanique dans leur molécule.

3) Puis, nous avons substitué certains carbinols secondaires ou tertiaires aryliques ou aryl-alkyliques, tels que le benzhydrol, le phénylcyclohexyl-carbinol, le triphényl-carbinol et le diphényl-éthyl-carbinol, obtenus par la synthèse de type Grignard, comme il est démontré dans la partie expérimentale de ce travail.

Dans le choix de ces carbinols, nous avons tenu compte de la constatation faite pour les esters carbamiques alkyliques, où l'on observe une augmentation de l'effet physiologique, due à l'introduction dans la molécule de l'hydroxyle carbinolique secondaire (exemple dans l'Aponale, Aleudrine, Hedonale, etc.).

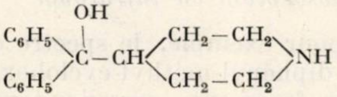
Certains carbinols aryliques secondaires, comme par exemple le benzhydrol, sont des composantes déterminantes de l'activité, dans le médicament Benadryle (diphényl-méthyl-diméthyl-amino-éthyl-éther)



$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\rangle CH-O-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$$

Benadryle

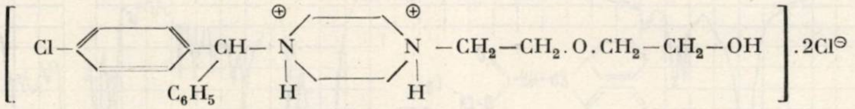
ou dans la cas du produit largement employé sous le nom de Azacyclonole (Frenquel) : le chlorhydrate de α-(4-pypérydyl)-benzhydrol



Azacyclonole

qui a un effet intense contre les hallucinations et contre le delirium tremens.

Nous ne pouvons non plus omettre le médicament particulièrement important dans la thérapie actuelle, connu sous le nom d'Ataraxe :



Ataraxe

1-(4'-chlore-benzhydryl)-4[2''-(hydroxyétoxy)-éthyl]-pipérazine, qui a des effets de déconnexion centrale, action neurosédative, analgésique, et, en général, des effets particulièrement régulateurs de l'équilibre neuropsychique.

4) Employant des carbinols cycloalkyliques-aryliques secondaires pour la condensation, nous avons remplacé un des noyaux benzeniques par le radical cyclohexyle, utilisant dans la synthèse le phényl-cyclohexyl-carbinol au lieu du benzhydrol. Par cela, nous avons voulu renforcer l'activité pharmacodynamique, tout comme dans le cas de la Trasentine H, qui est 4 fois plus active que la Trasentine.

Les carbinols tertiaires aryliques et aryl-alkyliques, employés plus loin, représentent des systèmes vinilogues, à grande densité d'électrons π, destinés à favoriser l'interaction avec les récepteurs enzymatiques biologiques.

En nous fondant sur toutes les considérations et les prémisses établies, nous avons obtenu par la synthèse 6 nouveaux composés, non cités jusqu'à présent dans la littérature : esters de l'acide N-diphényl-méthyl-carbamique.

La structure des composés a été exactement établie chimiquement, sur la base des données quantitatives nécessaires (semi-microdosage de l'azote) ; on a procédé ensuite à une étude spectroscopique complète en I.R. et en U.V., utilisant la méthode des fragments de comparaison.

On a également étudié l'action pharmacodynamique *in vitro* des produits, mettant jusqu'à présent en évidence, chez ceux-ci, une action spasmolytique de type neurotrope. L'activité pharmacodynamique a été étudiée en collaboration avec le Prof. Dr. A. Teitel de la Chaire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine Générale de Bucarest. Nos recherches continuent, afin d'établir la toxicité des produits, l'activité cytostatique sur la cellule végétale et animale en division, ainsi que l'action *in vivo* sur le système nerveux végétatif.

Confirmation de la structure des produits par l'analyse des spectres d'absorption en infrarouge

Nous avons choisi, pour exemple, le spectre d'absorption en infrarouge du dérivé N° 4 (N-diphényl-méthyl-cyclohexyl-phényl-méthyl-carbamate), comparé avec le fragment correspondant (phényl-cyclohexyl-carbinol).

On a pu attribuer, dans la structure de l'ester carbamique N° 4, les bandes suivantes :

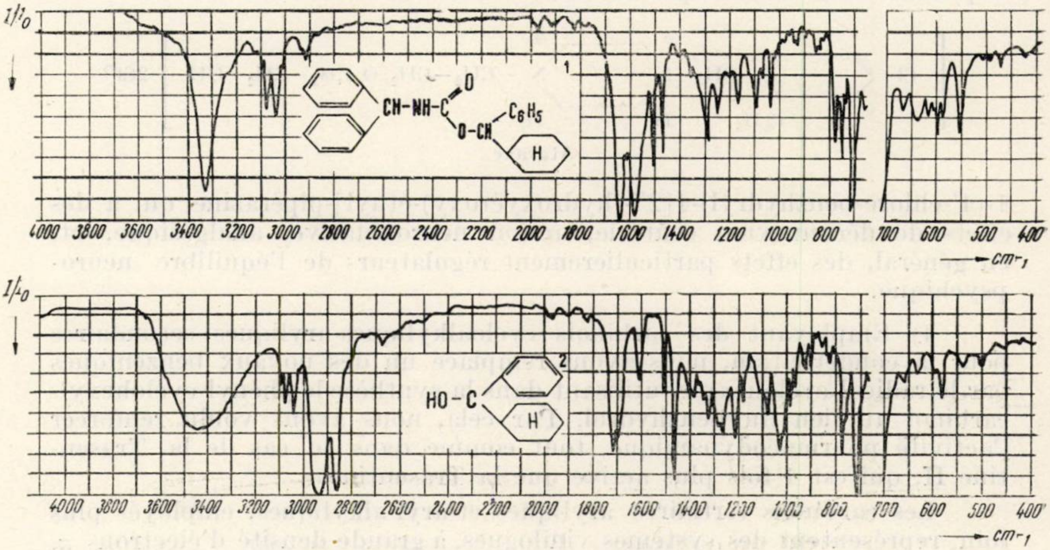


Fig. 1. — Spectres d'absorption dans l'infrarouge du dérivé N° 4 et de son fragment de comparaison : le cyclohexyl-phényl-carbinol.

Des bandes caractéristiques aux groupements spécifiques de l'ester carbamique, bandes inexistantes dans le fragment de comparaison.

Ces bandes de la structure du dérivé N° 4 proviennent de la composante ester carbamique, introduite par la synthèse, et sont les suivantes :

— bande correspondant à la vibration du carbonyle $>C=O$, située à 1640 cm^{-1}, bande très intense (absorption 100%), caractéristique de la fonction ester du groupement $-NH-CO\cdot O-$ du produit ;

— bande correspondant à la vibration de valence $N-H$, située à 3320 cm^{-1}, bande également de forte intensité.

Bandes communes aussi bien au dérivé N° 4 qu'au fragment de comparaison (*carbinol*)

Dans le spectre de l'ester carbamique N° 4, tout comme dans le spectre du cyclo-hexyl-phényl-carbinol, apparaissent les bandes caractéristiques communes suivantes :

— les bandes correspondant aux vibrations du groupement méthylène, symétrique et antisymétrique $>CH_2$, situées à 2860 cm^{-1} et 2920 cm^{-1}, confirmant la présence du radical cyclohexyle ;

— les quatre bandes correspondant aux vibrations actives en infrarouge du noyau benzénique (le radical phényle), à savoir :

1) Les bandes correspondant aux deux vibrations de déformation de la liaison $-\!\!>CH$, situées à 710 cm^{-1} et 1035 cm^{-1}.

2) La bande correspondant à la vibration de valence $-\!\!>CH$, située à 3090 cm^{-1} et la bande correspondant à la vibration de valence $C-C$ à 1460 cm^{-1}.

Bandes caractéristiques aux groupements spécifiques du fragment de comparaison (*du carbinol*), *qui n'apparaissent pas dans le spectre de l'ester carbamique.*

Dans le spectre d'information (phényl-cyclohexyl-carbinol), apparaît à 3450 cm^{-1} une bande correspondant à la vibration du hydroxyle-**OH**, n'apparaissant pas dans le spectre du dérivé N° 4.

Le spectre d'absorption en infrarouge a été étudié sur une étendue comprise entre 400 et 4000 cm^{-1}, à l'aide d'un spectrophotomètre automate, type UR_{10}, à double fascicule, et en employant la technique de pastillage dans le bromure de potassium.

Les données spectroscopiques ont confirmé la structure des produits, proposée par voie chimique.

CONCLUSIONS CONCERNANT LA STRUCTURE DES PRODUITS EN VERTU DE L'ANALYSE DES SPECTRES EN ULTRAVIOLET

Dans la figure 2 nous avons rendu, d'une manière comparative, les spectres électroniques des nouveaux esters carbamiques synthétisés, à l'égard du spectre du carbamate d'éthyle simple, noté par U et employé comme fragment de comparaison.

On constate pour tous les composés un maximum intense d'absorption dans la région comprise entre 206—208 mμ. Ainsi, le dérivé N° 1 présente un maximum net à 208 mμ, le dérivé N° 2 un maximum haut à 207—209 mμ, le dérivé N° 3 un maximum haut à 207 mμ, le dérivé N° 4 toujours un maximum haut à 207 mμ, le dérivé N° 5 un maximum haut

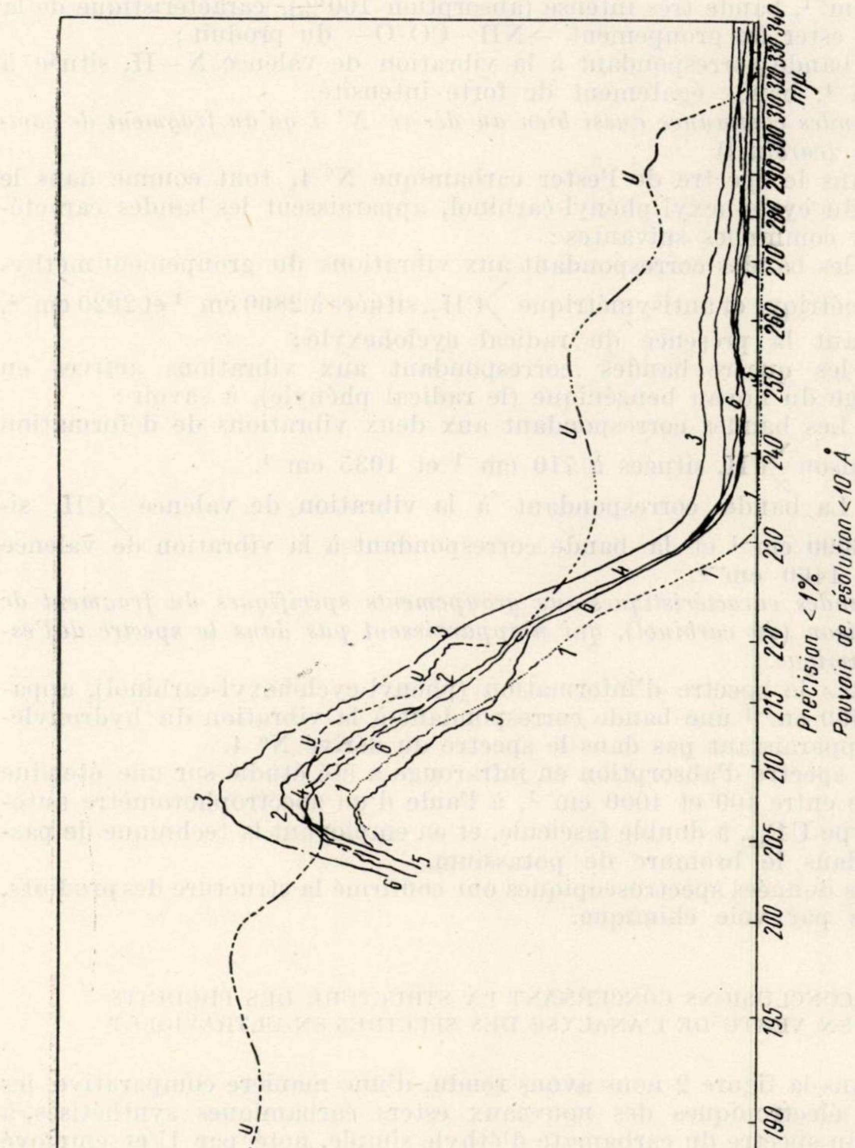


Fig. 2. Spectres électroniques des composés synthétisés.
U = spectre du carbamate d'éthyle.

plat, entre 207—210 mμ et le dérivé N° 6 un maximum plat haut, entre 206—207 mμ.

Tous ces maxima d'absorption mettent en évidence la présence de la fonction ester carbamique dans la molécule, pour laquelle la littérature indique un maximum d'absorption à 206 mμ.

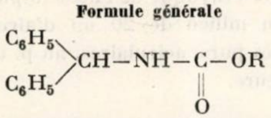
La présence des maxima intenses dans tous les produits, de cette étendue spectrale, confirme leur similitude de structure et plaide en faveur de la formule de constitution, proposée à la suite des données de l'analyse chimique ; les spectres électroniques ont été réalisés par un spectrophotomètre, du type Hitachi, automate, du dernier modèle.

Les spectres d'absorption en infrarouge ont été déterminés à l'Institut Polytechnique de Bucarest, par notre collaboration avec le chercheur M. Elian, sous la direction du Prof. Dr. Bîrcă-Gălățeanu.

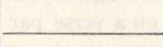
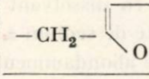
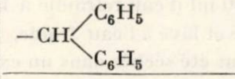
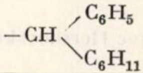
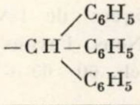
Les spectres électroniques en ultraviolet ont été réalisés au Laboratoire de Biophysique de la Faculté de Médecine Générale, sous la direction du chef de travaux N. Nitzescu, en collaboration avec la préparatrice Irina Predescu.

Tableau synoptique des produits synthétisés

Formule générale



$$(C_6H_5)_2CH-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR$$

N°	R	Formule moléculaire et poids moléculaire	P. F. et solvant de cristallisation	Rendement	N % Calc.	N % Trouvé
1	$-CH_2-C_6H_5$	$C_{21}H_{19}O_2N$ (317,36)	277° (benzène anh.-ligroïne)	77 %	4,41	4,61
2	 $-CH_2-$	$C_{19}H_{17}O_3N$ (307,34)	255° (benzène anh.-éther de pétrole)	80 %	4,55	4,73
3	 $-CH(C_6H_5)_2$	$C_{27}H_{23}O_2N$ (393,498)	269° (benzène anh.-éther de pétrole)	75 %	3,56	3,72
4	 $-CH(C_6H_5)(C_6H_{11}\text{ (cyclo)})$	$C_{27}H_{29}O_2N$ (399,508)	236° (benz. anh.)	56 %	3,50	3,57
5	 $-CH(C_6H_5)(C_6H_5)(C_6H_5)$	$C_{33}H_{27}O_2N$ (469,5)	272° (benz. anh.)	45 %	2,98	3,15
6	 $-CH(C_6H_5)(C_6H_5)(C_2H_5)$	$C_{29}H_{27}O_2N$ (421,51)	257° (benz. anh.)	68 %	3,32	3,57

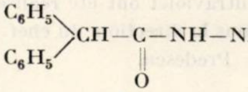
Nous les remerçions chaleureusement pour la précieuse aide, accordée dans le cadre de notre collaboration.

De même, nous exprimons nos vifs remerciements au Prof. D. Ştefănescu, chef de la Chaire de Chimie Physique de la Faculté de Pharmacie de Bucarest pour ses conseils compétents, accordés pour l'interprétation de certains spectres électroniques des produits.

PARTIE EXPÉRIMENTALE *)

Matières premières

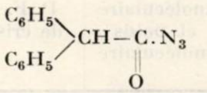
L'hydrazide de l'acide diphényl-acétique



$$(C_6H_5)_2CH-C(=O)-NH-NH_2$$

a été synthétisée à partir de 3,69 ester éthylique de l'acide diphényl-acétique et de 6 ml hydrate d'hydrazine 88,8 % par ébullition, en milieu de 20 ml d'alcool éthylique absolu, durant 18 heures. On a obtenu des cristaux très purs, aciculaires, au p. de f. 132° (éthanol dilué), conformément aux données de la littérature.

L'azyde de l'acide diphényl-acétique



$$(C_6H_5)_2CH-C(=O).N_3$$

a été synthétisée en dissolvant 23,04 g (0,102 mols) d'hydrazide de l'acide diphényl-acétique, dans 400 ml d'acide acétique glacial. La solution a été refroidie à 10° et on a versé par un entonnoir compte-gouttes, sous agitation continue, une solution obtenue en dissolvant 6,67 g (0,079 mols) de nitrite de sodium, dans 200 ml d'eau. La solution de nitrite de sodium a été refroidie séparément à 0°. Après la fin de l'addition de nitrite, l'azyde a été abondamment précipitée, sous forme de poudre blanche très pure. On y a ajouté 1 000 ml d'eau refroidie à la glace et on a mis le produit au frais jusqu'au lendemain. Puis on l'a filtré et lavé à l'eau froide, jusqu'à la disparition de l'odeur d'acide acétique. Les cristaux obtenus ont été séchés dans un exicateur sur chlorure de calcium. P. de f. 194,6°.

L'alcool benzylique employé était de provenance soviétique, marque Herskovsku Zavod Chimreaktivov, purifié par la distillation (t. éb. 205°).

L'alcool furfurylique a été fourni par le laboratoire de masses plastiques de l'Académie et synthétisé selon la méthode de D. Isăcescu et les collab. Nous l'avons purifié par la distillation dans le vide, en prenant la fraction moyenne, à la t. éb. 60–65°/6 mmHg.

---

*) Ont collaboré à la partie expérimentale de ce travail, les étudiantes Alice-Aurelia Popescu et Ileana Nicoară, de la IVe année, dans le cadre du cercle de recherches scientifiques des étudiants.

Préparation des carbinols employés en synthèse

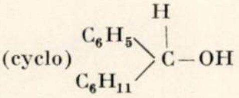
Le bromure de phényl-magnésium a été préparé selon la méthode Gattermann.[13]

Le benzhydrol a été obtenu selon la méthode indiquée dans un travail antérieur.[14]

Le chlorure de cyclohexyle a été préparé à l'aide d'une réaction de double-change, adoptant la méthode indiquée dans Vogel.[15]

Le chlorure de cyclohexyl-magnésium a été obtenu par l'adaptation des techniques indiquées par Vogel.[16]

Cyclohexyl-phényl-carbinol



$$(\text{cyclo})\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_{11}\end{matrix}\right\rangle\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}-OH$$

Sous agitation mécanique, on a fait goutter sur la solution d'organo-magnésien, une solution formée de 42,6 g (0,232 mols) – 23,5 ml – de benzaldéhyde dans 80 ml d'éther anhydre. Ensuite, le tout a été chauffé sur bain d'eau, 30 minutes durant ; puis on a séparé la couche éthérique, qui a été décomposée par de l'acide chlorhydrique et de la glace. Après lavage avec du bisulfite de sodium, puis avec une solution de carbonate de sodium, la couche éthérique a été séchée sur chlorure de calcium anhydre, puis on a éliminé l'éther. Le résidu huileux, représentant le cyclohexyl-phényl-carbinol brute a été fractionné en vacuum, en prenant la fraction moyenne à la t.éb. 162°/17 mm Hg. L'indice de réfraction de ce produit, déterminé avec le réfractomètre Abbé-Zeiss, a été $n = 1,5768$, concordant avec les données de la littérature. Rendement 48 %.

CONSIDÉRATIONS SUR LA SYNTHÈSE DU DIPHÉNYL-ÉTHYL-MÉTHYL-CARBINOL

Par la synthèse de ce carbinol, effectuée en adoptant deux voies, à savoir la méthode de Grignard et celle de Hell et Bauer,[16] nous avons pu dégager les considérations suivantes, qui ne sont qu'esquissées dans la littérature.

Comme Tissier et Grignard[17] le démontrent, les chlorures des acides additionnent à la double liaison carbonylique le réactif organo-magnésien, et, en même temps, il se produit une substitution de l'atome de chlore par le radical organique du dérivé organomagnésien, ainsi qu'il résulte du schéma ci-dessous :

---

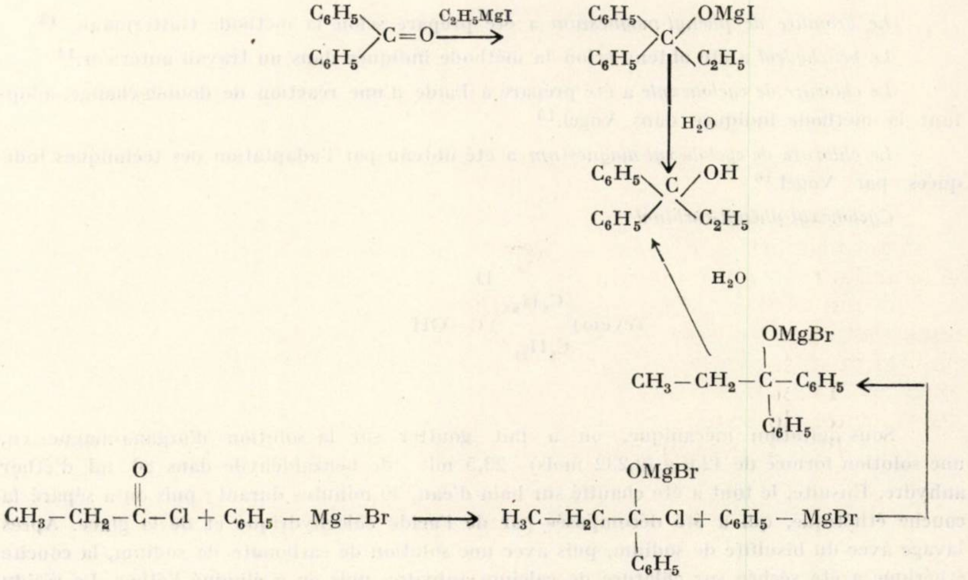
[13] L. Gattermann, „Manuel pratique de Chimie Organique'', 1946, p. 330.

[14] Letizia Voiculesco, Dissertation, 1962.

[15] A. Vogel, „Text Book of Practical Organical Chemistry'', vol. III, IIe éd., Londres, p. 17, 1948.

[16] A. Hell et I. Bauer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **37**, 231 (1904).

[17] A. Tissier et C. Grignard, *Compt. rend.*, **132**, 683 (1901).

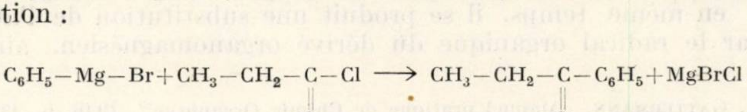


Ces deux réactions sont presque simultanées à la température courante, et on obtient de la sorte le même carbinol tertiaire que nous avons pu synthétiser à partir de la benzophénone, sous l'action de l'iodure d'éthyl-magnésium, par l'addition courante du magnésien au groupement carbonylique des cétones. Il en résulte qu'il faut employer 1/2 mol de chlorure de l'acide, pour 1 mol de magnésien, lorsqu'on dirige la synthèse en utilisant comme matière première le chlorure de l'acide.

Etudiant la marche de la réaction de Grignard, nous avons pu constater que les chlorures des acides réagissent violemment avec les composés organo-métalliques du magnésium.

Afin de tempérer la réaction, il a fallu refroidir fortement le ballon de réaction et diluer le chlorure de l'acide avec 4 fois le volume d'éther anhydre.

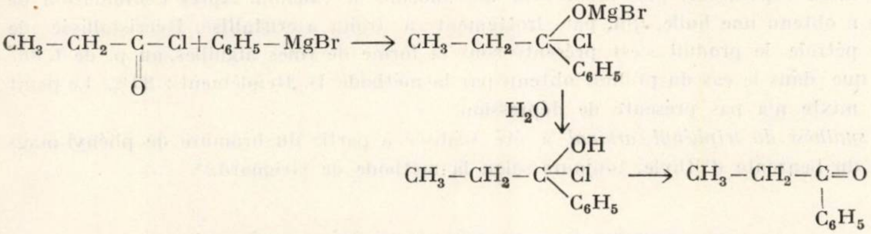
Il est à remarquer que, dans certains cas, la réaction peut s'arrêter à la première phase, menant à la cétone, conformément au schéma de réaction :



$$C_6H_5-Mg-Br+CH_3-CH_2-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-Cl \longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-C_6H_5+MgBrCl$$

Dans cette situation, la cétone se présente comme produit de réaction, bien avant que celle-ci soit soumise au processus d'hydrolyse, qui a lieu au cours de la décomposition du complexe magnésien.

On peut aussi obtenir la cétone, même après la décomposition du magnésien par l'hydrolyse, selon le schéma :



$$CH_3-CH_2-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-Cl+C_6H_5-MgBr \longrightarrow CH_3-CH_2-C(OMgBr)(Cl)(C_6H_5) \xrightarrow{H_2O} CH_3-CH_2-C(OH)(Cl)(C_6H_5) \longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}=O$$

La proportion de cétone varie selon la nature du magnésien et selon la grandeur de sa molécule.

Pour éviter la formation de la cétone, indésirable dans notre cas, nous avons fait goutter le chlorure de l'acide propionique dans le bromure de phényl-magnésium, afin qu'à tout moment de la réaction soit présent un excès de réactif organo-magnésien, par rapport à une petite quantité de chlorure de l'acide.

Si l'on goutte inversement, le réactif organo-magnésien dans le chlorure de l'acide, la réaction en vue d'obtenir la cétone devient alors principale et la formation du carbinol est une réaction secondaire.

PRÉPARATION DU DIPHÉNYL-ÉTHYL-CARBINOL PAR LA MÉTHODE I

(de la benzophénone et de l'iodure d'éthyl-magnésium)

Sur l'iodure d'éthyl-magnésium, en milieu d'éther absolu, préparé selon la méthode courante (de 40 g, c'est-à-dire 0,41 mols, iodure d'éthyle et 6,4 g magnésium), on fait goutter 46,18 g (0,23 mols) de benzophénone, fraîchement distillée, dissoute dans 50 ml d'éther anhydre et bien refroidie. Après chauffage du mélange sur bain d'eau (30 minutes), celui-ci est décomposé à froid par de l'acide chlorhydrique dilué, mélangé de la glace (25,3 ml d'acide chlorhydrique 35 %, 25,5 ml d'eau et 30 g de glace). La solution éthérique a été séparée ; la couche aqueuse a été extraite encore 2 fois avec de l'éther. Les solutions éthériques réunies, lavées (avec solution de carbonate de sodium et ensuite avec du bisulfite de sodium pour éliminer la cétone qui n'a pas réagi) ont été séchées ; par élimination de l'éther, il a résulté du carbinol, sous forme de fines aiguilles, incolores, au p. de f. 86° (ligroïne), présentant les caractéristiques inscrites dans la littérature. Rendement : 68 %.

SYNTHÈSE DU DIPHÉNYL-ÉTHYL-CARBINOL SELON LA MÉTHODE II

(du chlorure de l'acide propionique et du bromure de phényl-magnésium)

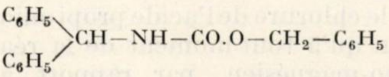
Sur 23,2 g de bromure de phényl-magnésium, fortement refroidi au ballon de réaction, on fait goutter de l'entonnoir compte-gouttes 5,92 g (0,05 mols) de chlorure de l'acide propionique, mêlé à 60 ml d'éther anhydre. On a pu constater la formation d'un précipité cristallin, dont la masse augmente sans cesse jusqu'à la fin de l'opération. Après la fin de l'addition de chlorure de l'acide, on a laissé la réaction s'achever durant 12 heures, à la température de la pièce.

Ensuite, on a décomposé le magnésium en versant le mélange de réaction sur 30 g d'acide chlorhydrique concentré, 30 g de glace, 30 g d'eau froide. La couche éthérique a été séparée dans l'entonnoir séparateur, puis séchée sur du chlorure de calcium. Après l'élimination de l'éther, on a obtenu une huile, qui, par frottement à froid, a cristallisé. Recristallisée de l'éther de pétrole, le produit s'est présenté sous la forme de fines aiguilles, au p. de f. 86° (le même que dans le cas du produit obtenu par la méthode I). Rendement : 89 %. Le point de fusion mixte n'a pas présenté de dépression.

La synthèse du triphényl-carbinol a été réalisée à partir du bromure de phényl-magnésium et du benzoate d'éthyle, toujours selon la méthode de Grignard.[18]

SYNTHÈSE DES ESTERS CARBAMIQUES

1. *N-(diphényl-méthyl)-benzyl-carbamate*

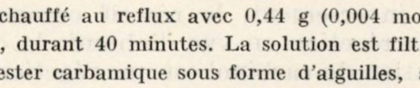


$$(C_6H_5)_2CH-NH-CO.O-CH_2-C_6H_5$$

1 g (0,004 mols) d'azyde de l'acide diphényl-acétique, dissous dans 5 ml de tétrahydrofurane anhydre, est chauffé au reflux avec 0,44 g (0,004 mols) d'alcool benzylique et 25 ml de benzène anhydre, durant 40 minutes. La solution est filtrée bouillante et refroidie à la glace. Elle précipite l'ester carbamique sous forme d'aiguilles, au p. de f. 277° (benzène anhydre — ligroïne). Soluble dans l'acétone et le dioxane, insoluble dans la ligroïne et l'éther de pétrole. Rendement : 77 %.

P.M. = $C_{21}H_{19}O_2N$	*Calc.* N 4,41 %
(317,36)	*Trouvé* N 4,61 %

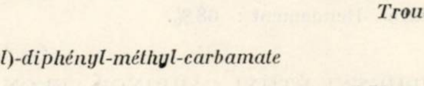
2. *N(diphényl-méthyl)-furfuryl-carbamate*



En employant l'azyde de l'acide diphényl-acétique et de l'alcool furfurylique, dans les mêmes conditions, on obtient un produit cristallin, au p. de f. = 255° (benzène anhydre — — éther de pétrole), soluble dans le benzène, l'acétone, le dioxane, le tétrahydrofurane insoluble dans la ligroïne et l'éther de pétrole. Rendement : 80 %.

P.M. = $C_{19}H_{17}O_3N$	*Calc.* N 4,55 %
(307,34)	*Trouvé* N 4,73 %

3. *N-(diphényl-méthyl)-diphényl-méthyl-carbamate*



$$(C_6H_5)_2CH-NH-CO\cdot O-CH(C_6H_5)_2$$

0,5 g (0,002 mols) d'azyde de l'acide diphényl-acétique dissous dans 4 ml de tétrahydrofurane anhydre avec 0,39 g (0,002 mols) de benzhydrol, dissous dans 25 ml de benzène anhydre, par ébullition durant 45 minutes, mènent à un produit, au p. de f. 269

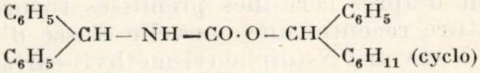
---

[18] I. Tănăsescu et M. Ionescu, „Lucrări practice de Chimie Organică", Vol. I, p. 107, 1957.

(benzène — éther de pétrole), soluble dans le benzène, l'acétone, l'éthanol, le glicole, insoluble dans l'éther de pétrole, la ligroïne, l'éther. l'eau, Rendement : 75 %.

P.M. = $C_{27}H_{23}O_2N$ *Calc.* N 3,56 %
(393,5) *Trouvé* N 3,72 %

4. *N-(diphényl-méthyl)-cyclohexyl-phényl-méthyl-carbamate*

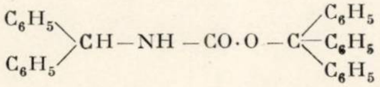


$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!CH-NH-CO\cdot O-CH\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_{11}\ \text{(cyclo)}\end{matrix}$$

0,5 g (0,002 mols) d'azyde de l'acide diphényl-acétique dans 30 ml de benzène anhydre avec 0,4 g (0,002 mols) phényl-cyclohexyl-carbinol, par ébullition durant 45 minutes, mènent à un produit au p. de f. 236° (benzène anhydre), soluble dans le benzène, le toluène, l'acétone, l'éthanol, insoluble dans la ligroïne, l'éther de pétrole, l'eau. Rendement : 56 %.

P.M. = $C_{27}H_{29}O_2N$ *Calc.* N 3,50 %
(399,5) *Trouvé* N 3,57 %

5. *N-(diphényl-méthyl)-triphényl-méthyl-carbamate*

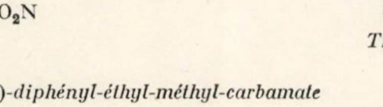


$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!CH-NH-CO\cdot O-C\!\begin{matrix}\diagup C_6H_5\\-C_6H_5\\\diagdown C_6H_5\end{matrix}$$

1 g (0,005 mols) d'ester de l'acide diphényl-méthyl-izocyanique (diphényl-méthyl-izocyanate), obtenu par chauffage au reflux de 1,5 g d'azyde de l'acide diphényl-acétique dans *o*-xylène anhydre, durant 3 heures, a été chauffé à pression, dans une bombe d'acier V2A avec 1,2 g (0,005 mols) triphényl-carbinol, dans 35 ml *o*-xylène anhydre. La durée de réaction a été de 4 heures. Après l'élimination du surplus de solvant, le produit a été fortement refroidi à la glace et a été précipité avec de la ligroïne, sous agitation constante. Ce produit, au p. de f. 272°, est insoluble dans l'eau, l'éther, la ligroïne ; soluble dans le tétrahydrofurane, le xylène, le dioxane. Rendement : 45 %.

P.M. = $C_{33}H_{27}O_2N$ *Calc.* N 2,98 %
(469,5) *Trouvé* N 3,15 %

6. *N-(diphényl-méthyl)-diphényl-éthyl-méthyl-carbamate*



$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!CH-NH-CO\cdot O-C\!\begin{matrix}\diagup C_6H_5\\-C_6H_5\\\diagdown C_2H_5\end{matrix}$$

0,5 g (0,002 mols) d'azyde de l'acide diphényl-acétique, dans 3 ml de tétrahydrofurane anyhdre et 0,45 g (0,002 mols) de diphényl-carbinol, dans 20 ml de benzène anhydre, par ébullition au reflux durant 90 minutes, mènent a un produit au p. de f. 257° (benzène anhydre). Les cristaux sont solubles dans l'acétone, le dioxane, le tétrahydrofurane, et insolubles dans la ligroïne et l'éther de pétrole. Rendement : 68 %.

P.M. = $C_{29}H_{27}O_2N$ *Calc.* N 3,32 %
(421,51) *Trouvé* N 3,57 %

CONCLUSIONS

1. Dans le présent travail, on a réuni en une seule molécule organique, le groupement ester carbamique qui favorise l'action cytostatique et agit sur le système nerveux végétatif, la composante diphényl-méthanique s'avérant active dans les médicaments spasmolytiques neurotropes et divers radicaux aryl-alkyliques, à structure vinilogue.

2. Se guidant d'après certaines prémisses théoriques et considérations de la littérature récente, une nouvelle classe d'esters carbamiques a été synthétisée, à savoir : N-(diphényl-méthyl)-carbamates, dont on a exactement établi la structure, par des méthodes chimiques et par une étude spectroscopique en infrarouge et ultraviolet.

3. On débat certaines relations structure-activité dans cette classe, ainsi que les données récentes, concernant le mécanisme de l'action pharmacodynamique.

4. L'étude de l'activité de ces composés *in vitro* démontre qu'ils présentent une action spasmolytique du type neurotrope. D'autres recherches, concernant les effets physiologiques des nouveaux composés, sont en cours.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 1025–1033 (1965)

RECHERCHES DANS LA CLASSE DES URÉTHANES N-(DIPHÉNYLSULFONYL)-O-ALKYLARYLÉS. SYNTHÈSE DE NOUVEAUX COMPOSÉS CANCÉROLYTIQUES*

AL. MAVRODIN, CĂTĂLINA DEMETRESCU et C. CHIRIȚĂ

Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté de Pharmacie de Bucarest

Reçu le 15 février 1965

On poursuit la synthèse de nouveaux produits, actifs contre le cancer et les maladies du système nerveux, par la réunion dans une molécule unique des structures qui semblent être déterminantes pour l'apparition de l'activité physiologique. Dans ce but on a utilisé l'azyde de l'acide diphénylsulfone-4-chloro-4′-carboxylique, qui a été soumise à la réaction de dégradation Curtius, en présence d'alcools aryliques, judicieusement choisis afin d'augmenter l'activité biologique. On a obtenu ainsi une nouvelle classe N-[4-(4′-chlorphénylsulfonyl)-phényl]-O-alkylaryl-uréthanes, dont on a étudié la constitution chimique exacte par voie analytique quantitative et par l'étude spectroscopique dans l'infrarouge et l'ultraviolet. Ces produits possèdent une activité remarquable dans le traitement du cancer expérimental.

Au cours des recherches antérieures, [1,2] nous avons synthétisé une nouvelle classe de N-[4-(4′-clorphénylsulfonyl)-phényl] -O-alkyl-aryl-uréthanes. Les radicaux attachés à l'oxygène carbamique provenaient des alcools aliphatiques, à chaîne normale ou ramifiée, contenant 1–8 atomes de carbone.

Afin de pouvoir établir de nouvelles relations entre la structure chimique et l'activité pharmacodynamique dans cette série, nous avons utilisé dans ce travail des alcools et des carbinols aryliques, judicieusement choisis pour le but poursuivi.

---

* Ce mémoire a été communiqué à la Session Scientifique Jubilaire de l'Université de Bucarest, dans la séance du 16 octobre 1964, Section de Chimie Organique.

[1] Al. Mavrodin, V. Zotta, C. Demetresco, D. Oțeleanu, C. Chiritza, A. Morait et E. Lehene, *Die Pharmazie,* **7**, 448 (1964).

[2] Al. Mavrodin, V. Zotta C. Demetresco, D. Oțeleanu, C. Chiritza, A. Morait et E. Lehene, „Communications de la IXème Session Scientifique de l'Institut de Médecine et Pharmacie de Bucarest (1963) ; *Farmacia București,* **12**, 331 (1964).

Nous avons ainsi obtenu de nouvelles classes d'uréthanes, suivant les considérations théoriques de Maria Lipp et F. Dallacker[3], qui ont démontré que les molécules riches en systèmes polyconjugués d'électrons π (systèmes vinylogues), possèdent une activité physiologique supérieure, due à leurs possibilités plus accentuées d'interférer avec les biorécepteurs enzymatiques cellulaires.

De même, les études récentes de B. et A. Pullmann[4] montrent que ces systèmes vinylogues, déterminent, en général, une exaltation de l'activité thérapeutique, due à leur nuage électronique, mobile et déformable, ainsi qu'à leur grande possibilité de délocalisation.

Un examen approfondi sur l'action physiologique des uréthanes cités dans la littérature met en évidence que par une modification relativement inappréciable de leur structure chimique, leur action pharmacodynamique est sensiblement modifiée. On constate ainsi, par exemple, que l'activité hypnotique augmente avec la ramification de la chaîne alkylique, liée à l'oxygène carbamique ; c'est le cas de l'Aponal, du Voluntal ou de l'Hédonal.[5]

Mais l'effet le plus intéressant est celui de renforcement de l'activité, lorsqu'on introduit le groupement hydroxyl — secondaire ou tertiaire —, par l'intermédiaire de certains alcools utilisés dans la synthèse (par exemple l'Hédonal ou l'Aponal).

On connaît également que certains uréthanes aromatiques possèdent des propriétés anesthésiques locales, ainsi qu'une activité intense d'inhibition sur les cholinestérases.

Selon nos études sur l'activité cytostatique *in vitro* et *in vivo*, sur les rats de la lignée Wistar, tumorisés avec le carcinosarcome expérimental Walker 256 et avec le sarcome Jensen,[6,7] nous pouvons affirmer qu'en général les sulfone-uréthanes-O-alkylés possèdent une action intense de freinage de la mitose. En effet, la fonction uréthane semble avoir de l'importance quant à l'apparition de l'effet cytostatique, mais l'intensité de cet effet dépend de la nature du radical, lié à l'atome d'oxygène de cette fonction.

C'est pourquoi les modifications structurales dans la molécule de ce radical présentaient une importance théorique, dans le sens de l'introduction de systèmes aromatiques riches en électrons π, au large domaine de localisation, — dans le voisinage d'un atome de carbone primaire, secondaire ou tertiaire, lié à l'oxigène carbamique. De cette manière, l'influence des effets inductifs et électromères, qui exercent une action particulièrement prégnante sur la réactivité de la fonction ester carbamique, permettrait une analyse plus intime des relations structure-activité, au niveau moléculaire.

---

[3] M. Lipp et F. Dallacker, *Arzneim.-Forsch.*, 4, 165 (1958).

[4] B. Pullmann et A. Pullmann, *Nature*, **196**, 228 (1962).

[5] E. Cioránescu, „Medicamente de sinteză", Ed. I, Edit. tehnică, Bucureşti (1957).

[6] C. Demetresco, P. Gheorghiu, E. Görk, C. Chiritza, Al. Mavrodin et A. Teitel, *Die Pharmazie* (1964) — sous presse.

[7] A. Teitel, C. Demetresco, E. Görk, C. Chiritza, P. Gheorghiu et Al. Mavrodin, *Acta Biol. et Medica Germanica* (1965) — sous presse.

Selon ces considérations, la synthèse de nouveaux uréthanes alkylaryliques de la classe des *p*-chlore-diphényl-sulphones, composés à structure vinylogue, présentait un intérêt particulier, du point de vue thérapeutique.

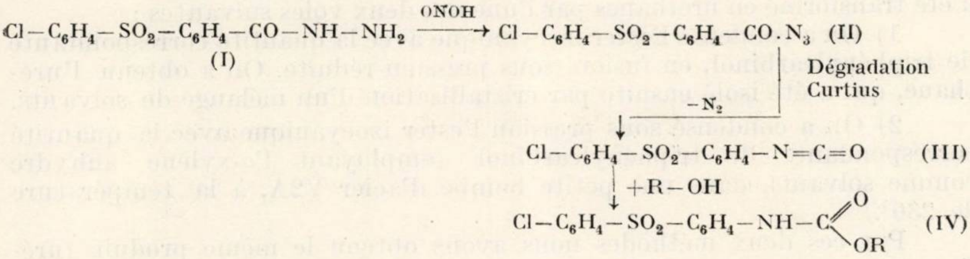
Nous avons ainsi employé, tout d'abord, comme composante hydroxylique des alcools aryliques primaires, du type alcool benzylique, considérant l'effet marquant produit par le radical benzyle dans le cas des uréthanes simples (par ex. le Benzpirynium) doués d'une activité voisine de la Physostygmine.

Nombreuses conclusions de la littérature récente[8] ont mis en valeur la position-clé, occupée par le noyau furanique, du point de vue thérapeutique. C'est pourquoi, dans nos synthèses, nous avons utilisé, comme composante hydroxylique, l'alcool furfurylique. De même, nous nous sommes proposés d'introduire le groupement hydroxyle secondaire, avéré comme efficient pour l'augmentation de l'activité pharmacodynamique ; ainsi nous avons synthétisé de nouveaux ulfone-uréthanes, en partant des carbinols-aryliques, secondaires et tertiaires.

Ces nouvelles structures moléculaires réunissent ainsi, outre la configuration de type carbinolique — activée par les effets inductifs, et électromères, dus aux noyaux benzéniques — la structure dyphénylméthanique, connue comme une composante qui favorise l'action physiologique (c'est le cas des esters basiques, succédanés de l'atropine : l'Antrényl, le Nervatyl, la Bantine, le Cyclogyl, etc.).

Nous avons donc employé des carbinols secondaires, tels que le benzhydrol (dyphénylcarbinol), composante active de certains produits qui sont déjà entrés dans la thérapie courante (tels que le Bénadryl, etc.).

Pour la synthèse des nouveaux composés, nous sommes partis de l'hydrazide de l'acide diphényl-sulfone-4-chlore-4′-carboxylique qui a été transformée en azyde correspondante. L'azyde obtenue a été soumise à une réaction de dégradation Curtius, en présence d'alcools aryliques, judicieusement choisis, synthétisés par nous. On a ainsi obtenu des uréthanes alkylaryliques, selon le schéma :



$$\underset{(I)}{Cl-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-CO-NH-NH_2} \xrightarrow{ONOH} Cl-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-CO.N_3 \quad (II)$$

$$\downarrow -N_2 \quad \text{Dégradation Curtius}$$

$$Cl-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-N=C=O \quad (III)$$

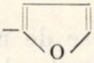
$$\downarrow +R-OH$$

$$Cl-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-NH-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OR\end{matrix} \quad (IV)$$

---

[8] K. Miyatake, S. Nagasaki, S. Ykimura et C. Hoji, *J. Pharm. Soc. Japan*, **75**, 1066 (1955).

où

$R = -CH_2-C_6H_5\ ;\ -CH_2-$  $;\ -CH(C_6H_5)_2\ ;\ -CH(C_6H_5).C_6H_{11}$ (cyclo) ;

$-C(C_6H_5)_3\ ;\ -C(C_6H_5)_2.C_2H_5.$

Pour les cas dans lesquels les carbinols employés étaient des produits solides, nous avons utilisé comme solvant un mélange de benzène et de tétrahydrofurane, anhydres ; l'azyde autant que le carbinol se dissolvent, en général, très bien dans le tétrahydrofurane. L'addition du benzène avait pour but de réaliser un milieu de réaction, au point d'ébulliton élevé et par conséquent plus approché du point de fusion de l'azyde.

D'autre part, nous n'avons pu employer exclusivement du benzène, comme milieu de réaction, l'azyde n'étant que partiellement soluble dans ce solvant.

Pour une étude comparative de l'activité, nous avons ensuite condensé l'azyde mentionnée avec du phényl-cyclohexyl-carbinole dans lequel, par rapport au benzhydrol, l'un des noyaux benzéniques était saturé (hydrogéné).

On a observé que l'hydrogénation d'un des noyaux aromatiques renforce beaucoup l'effet thérapeutique et réduit en même temps la toxicité. C'est le cas de la Trasentine-H, qui est environ quatre fois plus active que la Trasentine non hydrogénée.

Afin de connaître l'influence des radicaux tertiaires, nous avons condensé alors l'azyde mentionnée avec des carbinols tertiaires aryliques ou alkylaryliques, employant pour composante hydroxylique, le triphényl-carbinol, à savoir le diphényl-éthyl-carbinol.

Comme la condensation avec les carbinols aryliques tertiaires ne réussit pas, dans les conditions habituelles, nous avons dirigé la transposition intramoléculaire, dans ce cas, sur une voie différente. Nous avons réalisé ainsi la réaction de dégradation Curtius dans l'*o*-xylène anhydre (solvant à temps d'ébulliton élevé, approché du point de fusion de l'azyde), en absence des carbinols mentionnés. De cette manière, nous avons réussi à isoler l'ester izocyanique de l'acide 4-chlore-diphényl-sulfonyl-4'-carboxylique, pas encore mentionné dans la littérature. Cet ester a été transformé en uréthanes par l'une des deux voies suivantes :

1) On a condensé l'ester izocyanique avec la quantité correspondante de triphénylcarbinol, en fusion, sous pression réduite. On a obtenu l'uréthane, qui a été isolé ensuite par cristallisation d'un mélange de solvants.

2) On a condensé sous pression l'ester izocyanique avec la quantité correspondante de triphénylcarbinol (employant l'*o*-xylène anhydre comme solvant), dans une petite bombe d'acier V2A, à la température de 230°.

Par ces deux méthodes nous avons obtenu le même produit (uréthane), pour lequel le point de fusion mixte n'a pas présenté de dépression.

La structure exacte des produits a été aussi confirmée par l'étude des spectres d'absorption en infrarouge et ultraviolet.

CONCLUSIONS SUR LA STRUCTURE DES PRODUITS, SELON L'ANALYSE DES SPECTRES D'ABSORPTION EN INFRAROUGE

Il s'ensuit de l'étude spectroscopique les attributions pour les bandes, correspondantes aux principaux groupements actifs dans l' infrarouge, à savoir :

— Les deux bandes, situées à 1 160 cm^{-1} et 1 330 cm^{-1}, caractéristiques du groupement sulfone — SO_2 —.

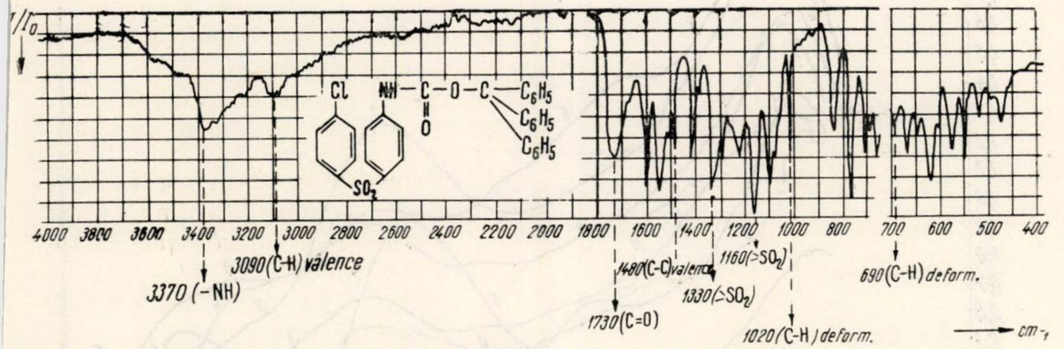


Fig. 1. — Le spectre d'absorption en infrarouge du produit No 5.

— La bande située à 1 730 cm^{-1}, correspondant à la vibration C=O du carboxyle et la bande très intense située à 3 370 cm^{-1}, correspondant à la vibration de valence de la liaison N—H. Ces deux bandes confirment la présence du groupement uréthane dans la molécule.

— Les bandes situées à 690 cm^{-1}, 1 020 cm^{-1} et 3 090 cm^{-1} mettent en évidence les vibrations des liaisons C—H, présentes dans le phényle.

— La bande située à 1 480 cm^{-1} correspond à la vibration de valence de la liaison C—C du phényle.

Ces attributions confirment la formule de structure proposée.

Les spectres en infrarouge ont été étudiés à l'aide d'un spectrophotomètre Zeiss type UR_{10}, à double fascicule, employant la technique de pastillage dans du bromure de potassium.

Nous adressons nos vifs remerciements au Professeur Dumitru Bîrcă-Gălățeanu, ainsi qu'au chercheur Mihai Elian, de l'Institut Polytechnique de Bucarest, pour l'aide accordée à l'étude des spectres infrarouges des nouveaux produits.

QUELQUES DONNÉES SUR LA STRUCTURE, D'APRÈS L'ANALYSE DES SPECTRES ÉLECTRONIQUES

Dans la fig. 2 sont représentés les spectres électroniques des produits de cette classe, réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre automate du type Hitachi.

Les spectres en ultraviolet, examinés comparativement par rapport à des fragments plus simples, tels que l'éthyl-uréthane ou la *p*, *p'*-diméthyl-diphényl-sulfone, mettent en évidence la similitude de structure des dérivés et confirment les formules proposées. Les composés présentent un maximum d'absorption en ultraviolet éloigné et un autre maximum en ultraviolet approché.

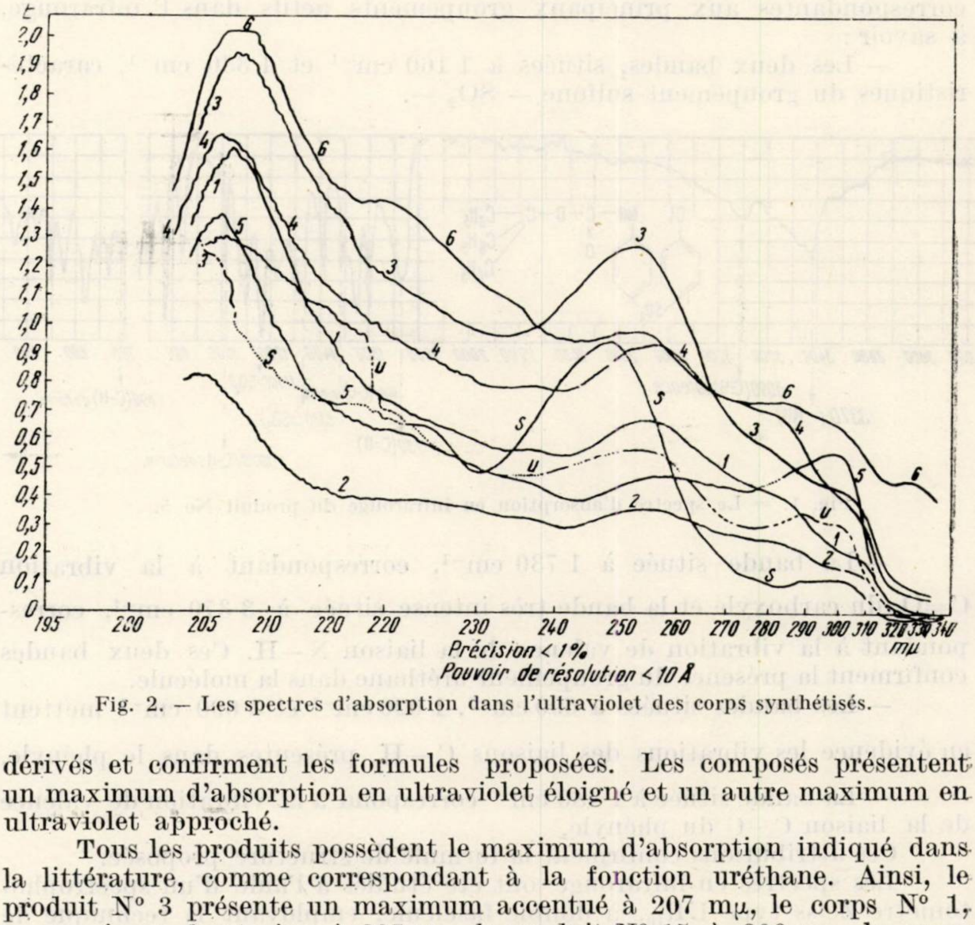


Fig. 2. — Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet des corps synthétisés.

Tous les produits possèdent le maximum d'absorption indiqué dans la littérature, comme correspondant à la fonction uréthane. Ainsi, le produit N° 3 présente un maximum accentué à 207 mμ, le corps N° 1, un maximum haut aigu, à 207 mμ, le produit N° 15, à 206 mμ, le corps N° 4, à 206 mμ, le produit N° 6 un maximum entre 206—209 mμ et le corps N° 2 un maximum large à 205 mμ.

Ceci nous invite à conclure que la fonction uréthane est présente dans toutes les molécules étudiées.

Les spectres électroniques ont été réalisés au laboratoire de Biophysique de la Faculté de Médecine de Bucarest, en collaboration avec le chef de travaux Nicolae Nitzescu et la préparatrice Irina Predescu, auquels nous adressons nos vifs remerciements. Nous avons reçu de précieux conseils du Professeur D. Ștefănescu, Chef de la Chaire de Chimie Physique, de la Faculté de Pharmacie de Bucarest ; nous le remercions chaleureusement.

ÉTUDE DE L'ACTION SUR LE CANCER EXPÉRIMENTAL

On a étudié l'action cytostatique *in vivo* de ces produits sur des rats de la lignée Wistar, tumorisés avec le carcinosarcome Walker 256, utilisant la méthode des greffons sous-cutanés.

Les recherches ont montré que les produits N°s 1, 4 et 2 (dans lesquels R = benzyle, cyclohexylphényle, ou furfuryle) sont doués d'une forte activité carcinolytique (disparition complète de la tumeur maligne), avec la guérison des animaux d'expérience.

Les relations structure chimique-action antitumorale, ainsi que les conclusions sur la toxicité des produits font l'objet d'autres mémoires, à part, en cours d'apparition.

L'action carcinolytique à été étudiée en collaboration avec le Dr Paul Gheorghiu, Dr Anne-Marie Benetato-Giuran et Dr Dumitru Şteflea, de la chaire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Bucarest.

On a étudié également, en collaboration avec le Prof. Dr A. Teitel, l'action antispastique sur l'organe isolé (le muscle droit de la grenouille) et on a constaté que les produits possèdent une action spasmolytique, du type neurotrope.

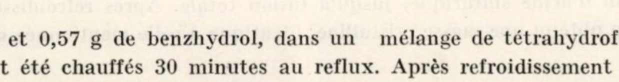
PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'hydrazide de l'acide diphénylsulfone-4-chlore-4'carboxylique (I) ainsi que l'azide respective (II) et les carbinols utilisés ont été obtenus selon les méthodes indiquées dans des travaux antérieurs. [1,2,9]

Synthèse des uréthanes

Nous présentons les méthodes détaillées pour la synthèse de deux produits ; pour les autres corps, obtenus par des procédés semblables, les propriétés et les constantes physiques en sont indiquées dans le tableau synoptique ci-dessous.

N-[4-(4'-chlorphényl-sulfonyl)-phényl]-diphényl-méthyl-uréthane :



$$Cl-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}\cdot O-CH.(C_6H_5)_2$$

1 g d'azyde II et 0,57 g de benzhydrol, dans un mélange de tétrahydrofurane et de benzène anhydres, ont été chauffés 30 minutes au reflux. Après refroidissement et addition d'éther de pétrole, on a obtenu des cristaux blancs, aciculaires, au p.f. = 118° (benzène anhydre et éther de pétrole). Rendement : 76 %.

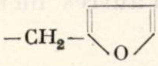
$C_{26}H_{20}O_4NSCl$	*Calc:* N 2,93 %
(M = 477,5)	*Trouvé:* N 2,99 %

N-[4-(4'-chlorphényl-sulfonyl)-phényl]-triphénylméthyl-uréthane :

$$Cl-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-NH-CO.O.C(C_6H_5)_3$$

Tableau synoptique des produits synthétisés

$Cl-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-NH-CO-O.R$

No	R	Formule brute	Rend.	Point de fusion et solvant de cristallisation	N % Calc.	N % Trouvé
1	$-CH_2-C_6H_5$	$C_{20}H_{16}O_4NSCl$ (M = 401,5)	68 %	138° (éthanol dilué)	3,43	3,55
2		$C_{18}H_{14}O_5NSCl$ (M = 391,5)	48 %	124° (benzène anhydre — ligroïne)	3,56	3,72
3	$-CH.(C_6H_5)_2$	$C_{26}H_{20}O_4NSCl$ (M = 477,5)	76 %	118° (benzène anhydre — éther de pétrole)	2,93	2,99
4	$-CH.(C_6H_5)\,C_6H_{11}$ (cyclo)	$C_{26}H_{26}O_4NSCl$ (M=483,5)	65 %	112° (benzène anhydre — ligroïne)	2,90	2,97
5	$-C.(C_6H_5)_3$	$C_{32}H_{24}O_4NSCl$ a) (M = 553,5) b)	42 % 54 %	160° (benzène anhydre — ligroïne)	2,53	2,55
6	$-C.(C_6H_5)_2.C_2H_5$	$C_{28}H_{24}O_4NSCl$ (M=505,5)	60 %	199° (benzène anhydre — éther de pétrole)	2.74	2,83

Synthétisé selon les deux voies suivantes :

a) 1 g d'azyde II et 0,8 g de triphénylcarbinol, dans 30 ml O-xylène anhydre, ont été chauffés 3 heures à 230° dans une bombe d'acier V2A. Après avoir chassé l'excès de solvant, le produit a été précipité avec de l'éther de pétrole. P.f. =160° (benzène anhydre-ligroïne); très soluble dans le dioxane, le tétrahydrofurane, soluble dans le benzène, l'acétone, le propylèneglycol, insoluble dans l'éther de pétrole, la ligroïne et l'eau. Rendement 42 %.

b) 1 g d'azyde II et 0,8 g de triphényl-carbinol ont été chauffés, sous pression réduite, dans un bain d'acide sulfurique, jusqu'à fusion totale. Après refroidissement, sous pression réduite, on a obtenu une masse cristalline, identique à celle mentionnée ci-dessus. Rendement : 54 %.

$C_{32}H_{24}O_4NSCl$	*Calc.* : N 2,53 %
(M = 553,5)	*Trouvé* : N 2,55 %

CONCLUSIONS

Etant donnée l'importance des uréthanes, utilisés dans la thérapie courante, grâce à leur activité antimitotique, cytotoxique, parasympathicomimétique, hypnotique, antispastique, antihystaminique, etc. nos recherches se sont dirigées vers la synthèse d'une nouvelle série d'uréthanes O-alkylarylés de la classe des diphényl-sulfones.

Les produits ont été obtenus par la réaction de dégradation Curtius, appliquée à l'azyde de l'acide diphénylsulfone-4-chlore-4'-carboxylique, en présence d'alcools aryliques (synthétisés par nous dans ce but) ou à partir de l'ester izocyanique correspondant, dans des conditions énergiques de réaction.

On présente certaines considérations sur les relations structure chimique-activité thérapeutique, dans la classe des uréthanes O-substitués par des radicaux alkylaryliques.

On a établi la constitution des produits par déterminations chimiques quantitatives et par une étude spectroscopique en infrarouge et ultraviolet.

Les produits ont montré une forte action dans le traitement du cancer expérimental; de même, ils possèdent une activité spasmolytique *in vitro*, du type neurotrope.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 1035–1043 (1965)

QUELQUES CONSIDÉRATIONS SUR LE MÉCANISME DE LA RÉACTION DE LEHMSTEDT-TĂNĂSESCU

ALEXANDRU SILBERG et ZOLTAN FRENKEL

Laboratoire de chimie organique, Faculté de Chimie, Univ. Babeş-Bolyai, Cluj.

Reçu le 3 mars 1965

Parmi les interprétations diverses du mécanisme de la réaction de Lehmstedt-Tănăsescu [1] concernant la synthèse de phényl-anthraniles, d'acridones et de N-hydroxyacridones, le schéma de Lehmstedt est celui qui est le plus largement répandu. Cependant, ce schéma comprend un nombre de composés et de réactions intermédiaires hypothétiques, de sorte qu'une révision du mécanisme de cette réaction fondée sur des bases expérimentales réelles, s'impose forcément. On a constaté que l'hypothèse de Lehmstedt est en grande partie vérifiée expérimentalement dans le cas de la synthèse de phénylanthraniles et d'acridones. En ce qui regarde les N-hydroxyacridones on n'a réussi de démontrer expérimentalement que l'apparition du premier produit intermédiaire du schéma,[4] la marche ultérieure de la réaction restant pour le moment incertaine. Dans la réaction de Lehmstedt-Tănăsescu le rendement en produits finaux est déterminé à partir de la première phase intermédiaire de la réaction, notamment celle de la formation d'*o*-nitrobenzhydrols, qui découle le plus lentement.

La réaction de Lehmstedt-Tănăsescu [1] constitue une des méthodes importantes de la synthèse de phénylanthraniles (IV), d'acridones (II) et de N-hydroxyacridones (III), ayant comme point de départ l'*o*-nitrobenzaldéhyde (I) et le benzène, ou le benzène substitué.

La réaction se produit dans un milieu d'acide sulfurique concentré, les vapeurs nitreuses jouant le rôle de catalyseur. La durée de la réaction varie entre 24 et 96 heures.

Le mécanisme de cette réaction a été étudié par de nombreux chercheurs, par ex. par Kliegl,[2] Bamberger,[3] Lehmstedt,[4] Tănăsescu,[5] etc.

---

[1] H. Krauch et W. Kunz, „Namenreaktionen der organischen Chemie", Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, 1961, p. 287.

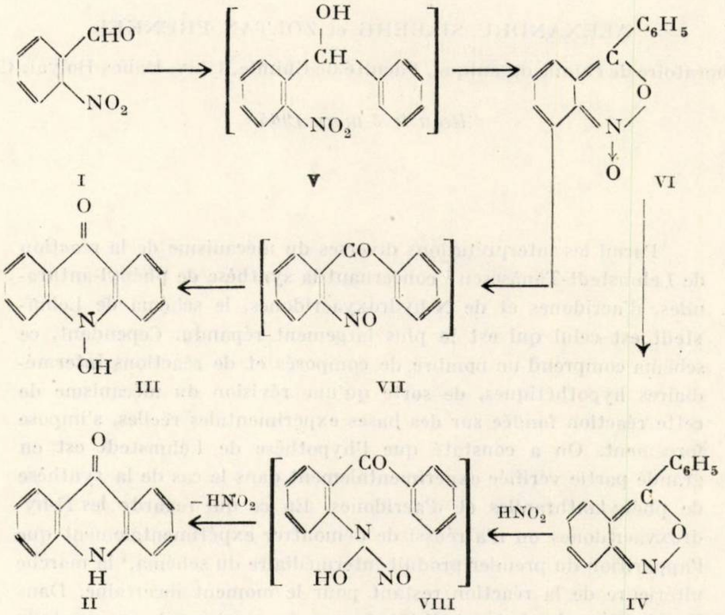
[2] A. Kliegl, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **47**, 1629 (1914).

[3] E. Bamberger, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **42**, 1716 (1909).

[4] K. Lehmstedt, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **65**, 834 (1932).

[5] I. Tănăsescu et M. Macarovici, *Bull. Soc. chim. France*, **53**, 372 (1933).

Le mécanisme le plus plausible de ceux qu'on cite le plus souvent dans la littérature[1, 6, 7] est celui de Lehmstedt.[4] Il représente en somme une synthèse de deux hypothèses : celles de Kliegl[2] et de Bamberger.[3] Selon Lehmstedt[4, 6] les réactions de la formation de l'acridone (II), de N-hydroxyacridone (III) et du phénylanthranile (IV) se passeraient d'après le schéma suivant :



En étudiant ce schéma, on peut remarquer que dans cette réaction complexe sont insérés des produits intermédiaires hypothétiques (V—VIII), qui n'ont été isolés ni par Lehmstedt ni par d'autres chercheurs ultérieurs. Il n'existe aucune démonstration expérimentale en ce qui concerne l'existence réelle de ces produits. Même Lehmstedt a noté dans un de ses travaux[8] que le problème des phases intermédiaires de la synthèse du phénylanthranile reste ouvert.

Par suite de nombreuses recherches effectuées systématiquement, concernant le mécanisme représenté sur le schéma ci-dessus,[9, 10, 11, 12] et en tenant compte de publications récentes, nous pouvons à l'heure actuelle réviser le schéma de Lehmstedt, en le fondant sur des bases expérimentales réelles.

[6] A. Albert, ,,The Acridines'' Arnold, London, 1951, p. 101.

[7] M. Acheson, ,,Acridines'' Interscience publishers, New-York, London, 1956, p. 166.

[8] K. Lehmstedt, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **67**, 336 (1934).

[9] I. Tănăsescu et Z. Frenkel, *Bull. Soc. chim. France*, **1960**, 693.

[10] A. Silberg et Z. Frenkel, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **2**, 53 (1962).

[11] Z. Frenkel, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **2**, 25 (1964).

[12] A. Silberg, Z. Frenkel, et E. Bauer, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.* (1965) (sous presse).

Après avoir constaté par suite de nombreux essais qu'une isolation et même un décèlement de produits intermédiaires hypothétiques (V—VIII) ne donnent aucun résultat positif, nous nous sommes proposé de synthétiser quelques-uns de ces produits intermédiaires par d'autres voies, dans le but d'obtenir un fondement solide en vue d'une vérification rigoureuse de l'hypothèse de Lehmstedt, dans les conditions de la réaction de Lehmstedt-Tănăsescu.

Le premier de ces dérivés, l'*o*-nitrobenzhydrol (V) avait été préparé à l'aide de la réaction de Grignard modifié [13, 14] à partir de l'*o*-nitrobenzaldéhyde (I) et du bromure de phénylmagnesium.

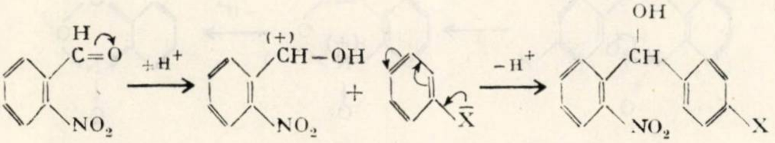
L'*o*-nitrobenzhydrol (V) pur [14] introduit dans l'acide sulfurique concentré, en présence de vapeurs nitreuses, donc dans les mêmes conditions que la réaction,[1] a été transformé en quelques minutes en acridone (II) avec un rendement d'environ 70%. Les propriétés de l'acridone ainsi obtenue sont parfaitement identiques à celles d'une acridone synthétisée par n'importe quelle méthode classique de préparation. Sa constitution à été confirmée par l'analyse.

Si la réaction s'effectue en absence de vapeurs nitreuses, on peut isoler alors, après quelques minutes, des quantités appréciables de phénylanthranile (IV) à côté de petites quantités de N-hydroxyacridone (III). Parmi les méthodes de caractérisation habituelles du phénylanthranile ainsi obtenu, nous avons employé en plus celle de la formation de son sel avec du chlorure mércurique. [15]

Ce comportement de l'*o*-nitrobenzhydrol est en concordance avec la marche de la réaction de Lehmstedt-Tănăsescu, où, de même que dans notre cas, il se forme de l'acridone (II) ou bien du phénylanthranile (IV) à coté de N-hydrodyacridone (III)[9, 16, 17] en fonction de la présence ou l'absence de vapeurs nitreuses.

Les résultats de nos études constituent la preuve expérimentale, mentionnée pour la première fois dans la littérature, de la formation de l'*o*-nitrobenzhydrol (V) comme produit intermédiaire dans la réaction de Lehmstedt-Tănăsescu.

La formation de ce composé au cours de la réaction [1] peut être expliquée par une attaque électrophile du carbocation, constitué par l'*o*-nitrobenzaldéhyde (I) sous l'influence du milieu acide. Cette attaque est dirigée sur un des atomes de carbone du benzène, ou du benzène substitué, qui possède une densité électronique élevée.



---

[13] S. Berlingozzi, *Atti della R. Accad. dei Lincei*, **19**, 332 (1934).

[14] D. H. Hey et R. D. Mulley, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2276.

[15] I. Meisenheimer, O. Senn et P. Zimmermann, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **60**, 1736 (1927).

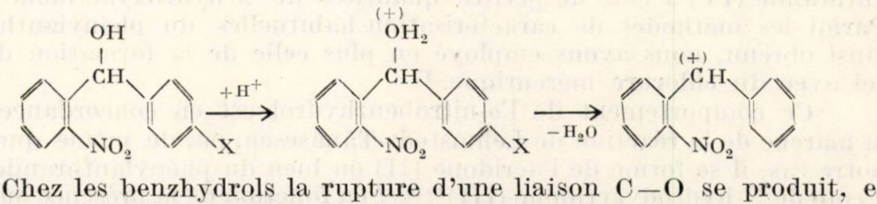
[16] I. Tănăsescu et Z. Frenkel, *Studii și Cercetări Chim.* Acad. R.P.R. **4**, 227 (1956).

[17] I. Tănăsescu et Z. Frenkel, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **2**, 145 (1959).

Les condensations avec des cycles aromatiques substitués se font de préférence en position *para* par rapport au substituant. Une telle interprétation explique pourquoi lors d'une condensation de l'*o*-nitrobenzaldéhyde avec des dérivés halogénés du benzène ou du toluène, [4, 9, 16, 17, 18] il se forme des phénylanthraniles substitués en *para*, ou bien des acridones substituées en position 6. De même, le fait que l'*o*-nitrobenzyaldéhyde ne se condense pas avec le nitrobenzène, l'acide benzoïque, etc. dans les conditions de la réaction de Lehmstedt-Tănăsescu, devient explicable.[19, 20]

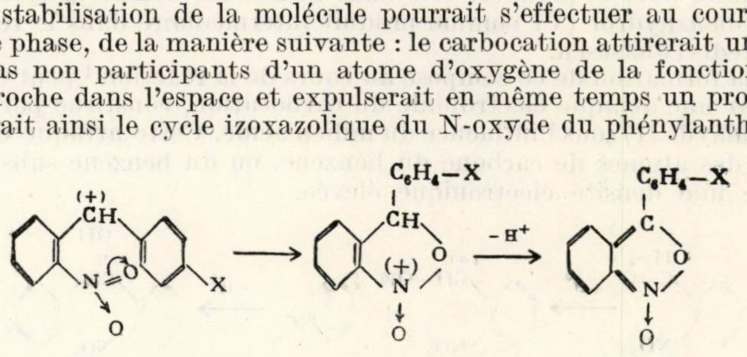
Le N-oxyde du phénylanthranile (VI), produit intermédiaire suivant qui figure sur le schéma de Lehmstedt, a été synthétisé récemment [21] à partir de l'acide *o*-nitrobenzoïque et du benzène, en présence de l'anhydride trifluoracétique et du trifluorure de bore. Ce composé (VI) de même se transforme en acridone lorsqu'il est mis dans les conditions de la réaction.[1]

Le mécanisme de la formation des N-oxydes du phénylanthranile à partir de l'*o*-nitrobenzhydrol découle probablement en deux phases consécutives. Dans la première, sous l'influence du milieu acide, l'atome de carbone carbonylique se transforme en carbocation par gain d'un proton et perte d'une molécule d'eau.



Chez les benzhydrols la rupture d'une liaison C—O se produit, en général, très facilement. Dans quelques cas elle se fait même sous l'action de l'eau.[22] La présence d'un groupement nitro, attirant les électrons favorise d'autant plus la rupture.[23]

La stabilisation de la molécule pourrait s'effectuer au cours de la deuxième phase, de la manière suivante : le carbocation attirerait une paire d'électrons non participants d'un atome d'oxygène de la fonction nitro la plus proche dans l'espace et expulserait en même temps un proton. Il se formerait ainsi le cycle izoxazolique du N-oxyde du phénylanthranile :



---

[18] I. Tănăsescu, L. Almasi et A. Hantz, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **1**, 105 (1960).

[19] I. Tănăsescu, *Bull. Soc. chim. France*, **41**, 528 (1927).

[20] Z. Frenkel, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai Chem.*, **2**, 131 (1961).

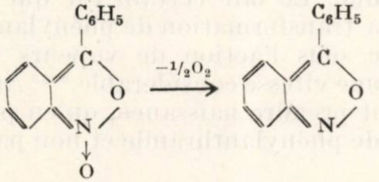
[21] H. Szmant et Ch. H. Harmuth, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 962 (1959).

[22] M. P. Balfe, M. A. Doughty, J. Kenyon et R. Poplett, *J. Chem. Soc.* **1942**, 605.

[23] F. D. Chattaway, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 355.

Les résultats des recherches récentes sur la formation du cycle izoxazolique de la molécule de l'anthranile [24] viennent à l'appui de ce mécanisme. En introduisant un atome d'oxygène marqué, il est devenu possible de démontrer incontestablement que dans la formation du cycle participe un des atomes d'oxygène du groupement nitro.

En ce qui concerne la transformation du carbocation qui s'est formé à partir du carbinol et qui est devenu ainsi un édifice stable, celle-ci pourrait se passer encore d'une autre manière, notamment dans les cas où le milieu de réaction contient des cycles aromatiques, c'est-à-dire en présence d'atomes de carbone de densité électronique élevée. Dans de pareils cas, l'attaque électrophile du carbocation portée sur les centres riches en électrons devient possible. C'est ainsi que dans la réaction ayant lieu entre l'*o*-nitrobenzaldéhyde et les phénols [25, 26] ou la diméthylaniline,[27] en présence de catalyseurs acides, on obtient des dérivés du triphénylméthane. Dans une étude comparative entre le réaction de Lehmstedt-Tănăsescu et celle de Bayer, concernant la formation de dérivés triphénylméthaniques, [25–27] qui a formé l'objet d'une communication antérieure,[11] ont été précisées plusieurs analogies. Il en résulte, par exemple, que la synthèse de dérivés de N-oxophénylanthranile et de ceux du triphénylméthane se passe d'après un mécanisme intermédiaire identique.



Conformément au schéma de Lehmstedt, le N-oxophénylanthranile (VI) se transforme en phénylanthranile (IV) par perte de l'oxygène N-oxydique.

Il est à remarquer que l'oxygène N-oxydique est souvent très mobile.[28] Son élimination dans le cas présent est probablement favorisée par le milieu de réaction fort acide ou peut-être par d'autres facteurs encore inconnus. Au cours des condensations avec le fluorobenzène, l'oxygène a pu être décelé partiellement par des moyens indirects.[4, 18, 29] En ce qui concerne la participation des phénylanthraniles à la réaction, il n'existe aucun doute. Ces derniers ont été isolés parmi les produits de la réaction dans beaucoup de cas [9, 16, 17] et ensuite ont été transformés facilement en acridones sous l'action de vapeurs nitreuses.[8, 9, 16, 17] D'ailleurs, la synthèse de l'acridone (II) à partir du N-oxyde (VI) [21] devait, elle aussi, passer par la phase du phénylanthranile (IV). La preuve expérimentale la plus récente est fournie par la synthèse du phénylanthranile (IV) à partir de l'*o*-nitrobenzhydrol (V) qui est décrite pour la première fois dans ce travail même.

---

[24] I. I. Kukhtenko, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **132**, 609 (1960).
[25] A. Russanov, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **22**, 1944 (1889).
[26] I. E. Driver et S. F. Mok, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 3914.
[27] E. F. Prat et L. Q. Green, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 275 (1953).
[28] I. Tănăsescu et L. Ramonţianu, *Bull. Soc. chim. France*, **1**, 547 (1934).
[29] K. Lehmstedt, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **65**, 999 (1932).

Le second produit intermédiaire de Lehmstedt est l'*o*-nitrosohydroxylaminobenzophénone (VIII) qui pourrait se former par suite de l'ouverture du cycle izoxazolique du phénylanthranile (IV), sous l'action catalytique de vapeurs nitreuses. Ce mécanisme catalytique de la formation d'acridones à partir de phénylanthraniles avait été étudié pour la première fois par Bamberger [30] d'une manière très approfondie. Ses conclusions ont été acceptées ultérieurement sans modifications par Lehmstedt.[4] Le mécanisme de Bamberger, caractérisé par lui-même comme « une catalyse de transposition », est fondé sur une analogie avec la réaction entre l'anthranile non substitué et le nitrite de sodium dans le milieu d'acide sulfurique. Dans ce cas, il se forme effectivement une *o*-nitrosohydroxylaminobenzaldéhyde. Par contre, si l'on traite les anthraniles substitués, par exemple le C-méthyl-anthranile, dans les mêmes conditions, il se forme principalement le 6-acétophénylnitramine,[32] dont la liaison N—N est facilement scindable.

Dans le cas du phénylanthranile (IV) on n'a réussi d'isoler aucun produit d'addition de ce type, de sorte que la nature de ce produit reste pour le moment inconnue. Le fait certain est que dans la réaction de Lehmstedt-Tănăsescu la transformation de phénylanthraniles en acridones ne peut avoir lieu que sous l'action de vapeurs nitreuses, la réaction se déployant alors avec une vitesse considérable.[8, 33] Au cours de la réaction,[1] les acridones ne peuvent prendre naissance, qu'en passant, seulement par la phase intermédiaire, de phénylanthranile et non pas par celle de N-oxo-C-hydroxyacridines.[9]

D'après quelques indications bibliographiques, la réaction de transformation des phénylanthraniles en acridones est influencée de plus par la nature des substituants, greffés au noyau phénylique. Notamment, les substituants électronodonneurs forts empêchent cette réaction. Par exemple, les *p*-aminophénylanthraniles [34] de même que les *p*-méthoxyphénylanthraniles [35] ne fournissent point d'acridones correspondantes sous l'action de vapeurs nitreuses.

Ce genre d'impédiments n'a, au point de vue de la réaction de Lehmstedt-Tănăsescu, qu'une importance théorique, parce que de tels phénylanthraniles ne peuvent être préparés par cette méthode.

La formation de phénylanthraniles et d'acridones par la méthode de Lehmstedt-Tănăsescu est fortement influencée aussi par la nature des substituants que porte l'*o*-nitrobenzaldéhyde (I). C'est ainsi que le 2,4-dinitrobenzaldéhyde se condense avec la plus grande facilité avec les dérivés halogénés du benzène, en fournissant des phénylanthraniles et des acridones avec de bons rendements.[9, 16, 17, 18] L'*o*-nitrobenzaldéhyde non substitué réagit avec les dérivés halogénés du benzène plus difficilement, les rendements étant faibles.[36] Dans les mêmes conditions le 5-hydroxy-resp. 5-méthoxy-2-nitrobenzaldéhyde ne se condense point avec le benzène halogéné.[37]

---

[30] E. Bamberger, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **42**, 1716, 1721 (1909).

[31] E. Bamberger, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **34**, 3875 (1901).

[32] E. Bamberger, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **48**, 537 (1915).

[33] F. Bradbury et W. Linnel, *J. Chem. Soc.*, **1942**, 377.

[34] I. Tănăsescu et A. Silberg, *Bull. Soc. chim. France*, **3**, 2383 (1936).

[35] R. B. Davis et L. C. Pizzini, *J. Org. Chem.*, **25**, 1884 (1960).

Une influence analogue se constate aussi dans le cas de la reaction de Bayer.[27] Ce phénomène s'explique dans les deux cas par la variation de la capacité de formation du carbocation aldéhydique, qui est conditionnée par la nature des substituants. Une capacité de formation plus prononcée d'un tel carbocation favorise la synthèse de benzhydrols intermédiaires. Il en résulte que les substituants accepteurs d'électrons de l'*o*-nitrobenzaldéhyde facilitent autant la réaction de Lehmstedt-Tănăsescu que celle de Bayer. Par contre, les substituants donneurs d'électrons ralentissent ou empêchent complètement la marche de ces deux réactions.

En étudiant les vitesses de formation de produits finals et intermédiaires de la réaction de Lehmstedt-Tănăsescu, on peut constater les faits suivants : la formation de produits finals — phénylanthraniles et acridones — à partir de l'*o*-nitrobenzaldéhyde et des dérivés substitués du benzène découle lentement. Par contre, la formation de ces mêmes produits à partir de l'*o*-nitrobenzhydrol ainsi que celle d'acridones ayant comme point de départ les phénylanthraniles,[8, 33] est une réaction rapide. En examinant les vitesses de ces réactions par rapport au schéma de Lehmstedt, il résulte que dans la succession de réactions qui aboutit à la formation de produits finals, une seule phase est lente, notamment celle de la formation d'*o*-nitrobenzhydrols à partir des substances initiales.

Par conséquent, dans la réaction de Lehmstedt-Tănăsescu, comme d'ailleurs dans celle de Bayer,[27] le rendement en produits finals est déterminé par la première phase de la réaction, la plus lente, qui est la formation de benzhydrols. Contrairement aux interprétations antérieures, dans lesquelles le phénylanthranile (IV) était considéré comme le produit intermédiaire déterminant le mécanisme entier, on peut affirmer actuellement que les produits intermédiaires qui jouent le rôle décisif dans la réaction de Lehmstedt-Tănăsescu sont les *o*-nitrobenzhydrols.

Du moment que la formation de benzhydrols se produit lentement et que toutes les autres réactions encadrées dans le mécanisme de réaction découlent avec des vitesses considérables, il en résulte que le milieu de réaction renferme à tout moment des quantités extrêmement petites d'autres produits intermédiaires.

Pour ces raisons, on s'explique facilement pourquoi tous les essais d'isoler ou de déceler ces produits intermédiaires sont restés infructueux.

En ce qui concerne le mécanisme de formation de N-hydroxyacridones (III) (N-oxo-C-hydroxyacridines) au cours de la réaction de Lehm-

[36] I. Tănăsescu et V. Fărcăşan, *Anal. Acad. R.P.R. Seria A II Mem.* **16**, 443 (1949).

[37] I. Tănăsescu et V. Fărcăşan, *Lucrările sesiunii generale ştiinţifice a Acad. R.P.R.*, 2–12.VI., 461 (1950).

stedt-Tănăsescu, les résultats expérimentaux vérifient seulement en partie l'interprétation donnée par Lehmstedt.[4, 6]

Il a été mentionné que de petites quantités de N-hydroxyacridones (III) s'obtiennent à partir de l'*o*-nitrobenzhydrol (V) en travaillant dans les conditions habituelles de la réaction de Lehmstedt.

Le produit intermédiaire suivant, qui figure au schéma de Lehmstedt, le N-oxophénylanthranile (VI), introduit dans les mêmes conditions, ne se transforme plus en N-hydroxyacridone (III) ; il donne directement l'acridone proprement dite (II).[21]

L'*o*-nitrozo-benzophénone (VII), dernier produit intermédiaire du schéma de Lehmstedt, a été preparé suivant les prescriptions récemment parues.[38, 39] Nous avons pu constater que ce dérivé non plus ne donne de N-hydroxyacridone (III).

En conclusion, les résultats expérimentaux exposés dans ce travail confirment en grande partie le schéma hypothétique de Lehmstedt[4, 6] en ce qui concerne la marche de la réaction de formation de phénylanthranilės et d'acridones.

Dans la synthèse de N-hydroxyacridone (III) on n'a pu confirmer expérimentalement que l'apparition du premier produit intermédiaire, d'*o*-nitrobenzhydrol (V), le mécanisme de transformation de ce dernier en produit final (III) restant pour le moment incertain.

Le rendement en produits finals est déterminé par la première phase de la réaction, la plus lente, notamment de la formation de l'*o*-nitrobenzhydrol. Le reste de réactions intermédiaires découlent avec de grandes vitesses.

La marche de la réaction est influencée considérablement par la nature de substituants greffés aux molécules de substances initiales.

La nouvelle méthode de synthèse de l'acridone, à partir de l'*o*-nitrobenzhydrol, est plus avantageuse que celle où l'on emploie l'*o*-nitrobenzaldéhyde et le benzène comme matières premières. De plus, il est fort probable qu'on pourra l'appliquer aussi pour la synthèse d'acridones substituées.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

*L'action de l'acide sulfurique concentré sur l'*o*-nitrobenzhydrol*

a) En présence de vapeurs nitreuses

0,5 g de l'*o*-nitrobenzhydrol[14] sont dissous dans 4 ml d'acide sulfurique conc. La solution acide est traitée par 0,25 g de nitrite de sodium, en agitant. Après 5 minutes d'agitation, la solution est versée dans 150—200 ml d'eau. Le précipité obtenu est filtré et extrait à chaud avec de la soude diluée (0,3 n) 2—3 fois de suite. Le résidu insoluble (0,35 g) est recristallisé dans l'acide acétique glacial. On obtient un produit jaune verdâtre qui fond à 352—353°, sans dépression avec de l'acridone. On peut exécuter la purification par sublimation, ce qui conduit

---

[38] W. B. Dickinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3580 (1964).

[39] R. T. Puckowski et W. A. Ross, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3555.

à une acridone, cristallisée en aiguilles jaunes. Ce dérivé est difficilement soluble dans l'acide acétique et alcool à chaud. Il donne des solutions fortement fluorescentes en bleu violacé. Toutes ses propriétés concordent parfaitement avec celles de l'acridone.

$C_{13}H_9ON$ *Calc.* N 7,17 ; *Trouvé* N 7,40 %.

b) En absence de vapeurs nitreuses

En procédant d'une manière analogue, mais en absence du nitrite de sodium, on obtient un produit brun, résineux. Celui-ci, macéré 2—3 fois avec de l'éther éthylique donne un résidu huileux, par suite de l'évaporation du dissolvant. On reprend le résidu par l'éther de pétrole à chaud, obtenant, après l'éloignement de ce dernier, une huile jaune pâle à l'odeur spécifique des anthraniles. Avec le temps l'huile se transforme en cristaux de phénylanthranile. La vitesse de cristallisation peut être augmentée par la solubilisation de l'huile dans l'alcool et évaporation lente de ce dissolvant. P.F. 51—52°, sans dépression. Rend. 45 %. La solution alcoolique concentrée du phénylanthranile ainsi obtenu, traitée par une solution alcoolique de chlorure mercurique donne un précipité floconneux, gris, qui après filtration et recristallisation dans l'acétone se transforme en cristaux aciculaires incolores à P.F. 200°. Dans les mêmes conditions, l'*o*-nitrobenzhydrol ne donne aucun précipité avec du chlorure mercurique. Une petite quantité de phénylanthranile ainsi obtenu est dissoute dans 4—5 ml d'acide sulfurique conc. et traitée par une petite quantité de nitrite de sodium, ajouté par portions. Après un repos de quelques heures à la température ambiante, et précipitation avec de l'eau (100 ml), on obtient un produit qui, après une recristallisation dans l'acide acétique, fournit l'acridone pure à P. F. 352—353°.

La fraction insoluble dans l'éther est extraite à la température de bain-marie par 40—50 ml de soude diluée (0,3 n). Par l'acidulation de la solution alcaline, on obtient une petite quantité d'un produit amorphe, brun foncé, dont les solutions organiques sont dépourvues de fluorescence. Ce produit par une recristallisation dans l'alcool fond au-dessus de 300° avec décomposition. Ce même produit chauffé au-dessus de 250° se transforme progressivement par sublimation en acridone, par suite de la perte de l'oxygène N-oxydique. Toutes les propriétés chimiques du phénylanthranile et de N-hydroxyacridone que nous avons mentionnées correspondent parfaitement aux propriétés décrites dans la littérature. [8, 15, 28]

$C_{13}H_9O_2N$ *Calc.* N 6,63 ; *Trouvé* N 6,35 %

*L'action de l'acide sulfurique concentré sur l'*o*-nitrozobenzophénone*

0,25 g d'*o*-nitrozobenzophénone [38, 39] sont dissous dans 4 ml d'acide sulfurique conc. Après une agitation de 5—10 minutes, la solution acide est versée dans 75 ml d'eau. Le produit déposé, résineux, est coloré en brun. On le purifie par lavage avec de l'éther. Le résidu insoluble est dissous dans quelques ml d'alcool et la solution alcoolique est précipitée par l'eau. Le produit obtenu, brun, amorphe, recristallisé dans l'acide acétique, fond au-dessus de 250° et il est insoluble dans une solution diluée de soude. Il ne se transforme pas par chauffage en acridone et ses solutions organiques ne sont pas fluorescentes. Son comportement chimique est, par conséquent, différent de celui de la N-hydroxyacridone et de l'acridone. Pour le moment, la nature de cette substance reste incertaine.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 1035—1043 (1965)

Revue Roumaine de Chimie, 10, 1045 – 1047 (1965)

METHYLENE BASES OF HETEROCYCLES. VII[1]

2-ACYLMETHYLENE-BENZOSELENAZOLINES FROM 2-METHYLACETYLAMINO-1-ACYL-SELENOPHENOLS

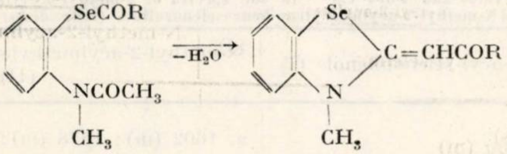
VIORICA I. DÉNES, GHEORGHE CIURDARU and MARCELA FĂRCĂŞAN

Institute of Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania, Cluj

Received March 6, 1965

Similarly to the analogous S-compounds, the 2-methyl-acetyl-amino-1-acyl-selenophenols undergo a thermal reaction leading to the corresponding N-methyl-2-acylmethylene-benzoselenazolines.

The thermal rearrangement described in previous papers [1-3] — *i.e.* the formation of the thiazoline ring by autoacylation of certain carboxylic S- or O- esters —, was extended to the analogous selenophenols. For this reason, we prepared a series of 2-methyl-acetylamino-1-acyl-selenophenols (Ia-d) following the general method given in the cases of the O- and S-compounds (l.c). By heating above their melting points, these substances (Ia-d) underwent the same type of transformation as their S-anaoga,[2, 3] namely by elimination of water — appearing as an effervescence —they were transformed into the corresponding N-methyl-2-acylmethylene-benzoselenazolines IIa-d.



Ia-d IIa-d

a. R = C_6H_5 c. R = $C_6H_4-NO_2(4)$

b. R = $C_6H_4-Br(4)$ d. R = $C_6H_3-(NO_2)_2(3,5)$

The data obtained by determinig the rearrangement temperatures (see table 1) led us to the conclusion that these vary inversely with the electrophilicity of the radical R.

---

[1] Part VI : V. I. Dénes, Gh. Ciurdaru and M. Fărcăşan, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 867 1964).

[2] V. I. Dénes, Gh. Ciurdaru and M. Fărcăşan, *Chem. Ber.*, **96**, 2691 (1963).

[3] V. I. Dénes, Gh. Ciurdaru and M. Fărcăşan, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 375 (1964).

Table 1

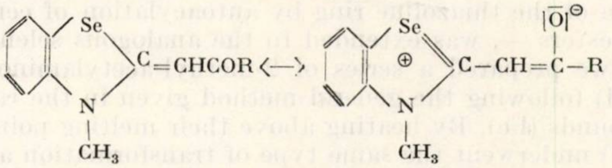
Reaction temperature of 2-methylacetylamino-1-acyl-selenophenols

Substance	Ia	Ib	Ic	Id
Temperature °C	182—184	170—172	160—161	116—117

This observation fully agrees with the mechanism suggested previously by us for such type of transformations.[1] Indeed, in this mechanism the electrophilic character of R was considered one of the main factors influencing the course of the rearrangement.

On the other hand, if all structural factors are constant, according to the proposed mechanism the decisive role must be played by the heteroatom at the position 1; the reaction will be favoured by the increased nucleophilicity and by the depressed +M character of this atom. Therefore, the Se-derivatives must react easier than their S- and O-analoga. Indeed, the rearrangement temperatures [4] of the selenophenols Ia-d are by 7—10° lower than those of the corresponding thiophenols.[2]

The properties of the obtained 2-acylmethylene-benzoselenazoines (IIa-d) are similar to their S-analoga. Infrared spectroscopic investigations, showing shifts of the carbonyl band below 1600 cm^{-1} (table 2), point to an enol-betainic structure,



such as in the case of the corresponding sulfur compounds.[2, 3]

Table 2

Absorption maxima between 1 800 and 1 500 cm^{-1} in the spectra of 2-methyl-acetylamino-1-acyl-selenophenol and N-methyl-2-acylmethylene-benzoselenazolines (KBr disks)

2-Methyl-acetylamino-l-acyl-selenophenols (I)	N-methyl-2-acylmethylene-benzoselenazolines (II)
a. 1712 (s); 1675 (vs); 1595 (m); 1580 (m)	a. 1602 (m); 1578 (m); 1510 (vs)
b. 1708 (vs); 1678 (vs); 1595 (m)	b. 1595 (m); 1562 (s); 1502 (vs)
c. 1700 (vs); 1685 (vs); 1620 (m); 1595 (m); 1535 (s)	c. 1620 (w); 1580 (vs); 1530 (vs); 1510 (vs)
d. 1715 (m); 1700; 1680 (vs); 1635 (m); 1595 (w); 1560 (vs)	d. 1610 (m); 1575 (s); 1545 (vs); 1510 (vs)

---

[4] The determinations were carried out in capillaries, noting the temperature at which the effervescence occurs. A kinetic study, now in progress, will give a more precise picture of the influence of the heteroatom in the rearrangement.

EXPERIMENTAL

2-Methylacetylamino-Se-acyl-selenophenols (*Ia-d*) were prepared from 2,3-dimethylbenzoselenazolium iodide according to the previously described method.[2] They are colourless, crystalline substances ; those containing NO_2 groups are yellowish (table 3).

N-Methyl-2-acylmethylene-benzoselenazolines (*IIa-d*) were obtained by heating the Ia-d compounds, under the conditions given in previous papers.[2, 3] They are yellow to orange coloured, crystalline substances (table 4).

Table 3

2-Methylacetylamino-1-acyl-selenophenols (I)

Compound	M. p.	Solvent	Brutto formula (mol. weight)	Analysis		
					C	H
a	72.5°	aqueous acetone	$C_{16}H_{15}NO_2Se$	calc.	57.84	4.56
			(332.2)	found	57.64	4.72
b	87°	aqueous ethanol	$C_{16}H_{14}BrNO_2Se$	calc.	46.74	3.43
			(411.1)	found	46.68	3.87
c	160–1	C_6H_6 + petroleum ether	$C_{16}H_{14}N_2O_4Se$	calc.	50.94	3.74
			(377.2)	found	51.09	3.92
d	97	acetone + petroleum ether	$C_{16}H_{13}N_3O_6Se$	calc.	45.28	3.09
			(422.2)	found	45.56	3.48

Table 4

N-Metyl-2-acylmethylene-selenoazolines (II)

Compound	M. P.	Solvent	Brutto formula (mol. weight)	Analysis		
					C	H
a	140–140.5	EtOH	$C_{16}H_{13}NOSe$	calc.	61.16	4.17
			(314.2)	found	61.57	4.12
b	219	EtOH	$C_{16}H_{12}BrNOSe$	calc.	48.88	3.07
			(393.1)	found	49.04	3.30
c	311	Py	$C_{16}H_{12}N_2O_3Se$	calc.	53.50	3.37
			(359.2)	found	53.16	2.89
d	>350	Py	$C_{16}H_{11}N_3O_5Se$	calc.	47.54	2.74
			(404.2)	found	47.42	3.30

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 1049–1050 (1965)

KOBALT (III)-KOMPLEXE MIT 1,2-CYCLOPENTANDIONDIOXIM UND 1,2-CYCLOHEXANDIONDIOXIM

(PRÄLIMINARMITTEILUNG)

CSABAVÁRHELYI und LADISLAU SZOTYORI

Vom Lehrstuhl der Anorganischen Chemie an der Chemischen Fakultät der
Universität Babeş-Bolyai — Cluj

Eingegangen am 8. Februar 1965

Es wurde eine neue Klasse der Kobalt(III)-komplexverbindungen mit alicyclischen vicinalen Dioximen dargestellt. Diese Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von 1,2-Cyclopentandiondioxim oder Cyclohexandiondioxim auf Kobalt(III)-komplexen, oder bei Luftoxydation einer Mischung von Kobalt(II)-salzen, organischen Aminen und der oben erwähnten alicyclischen 1,2-Dioximen.

Die ersten Metall-derivate der alicyclischen 1,2-Dioxime wurden von O. Wallach[1] beschrieben. Die Nickel-Chelatverbindungen dieser Dioxime wurden auch für die gravimetrische Bestimmung dieses Elementes verwendet.[2] Später haben R. C. Voter, C. V. Banks und Mitarbeiter,[3-5] ferner H. J. Feinstein,[6] M. Griffing,[7] J. Matthews,[8] V. M. Peshkova und Mitarbeiter,[9] einige neue gravimetrische, amperemetrische und colorimetrische Methoden für die Bestimmung des Nickels, des Palladiums und des Eisens (II) ausgearbeitet. Sie erwähnen in diesen Artikeln, daß bei der Bestimmung des Nickels in Gegenwart von Kobalt die Farbe der Mutterlauge braungelb wird, welche aber die Ergebnisse der Analyse nicht beeinflußt.

---

[1] O. Wallach, *Liebigs Ann. Chem.*, **414**, 318 (1918)
[2] O. Wallach und A. Weissenborn, *Liebigs Ann. Chem.*, **437**, 148 (1924)
[3] R. C. Voter und C. V. Banks, *Analyt. Chem.*, **21**, 1320 (1949)
[4] R. C. Voter, C. V. Banks und H. Diehl, *Analyt. Chem.*, **20**, 458 (1948)
[5] C. V. Banks und K. Byrd, *Analyt. Chim. Acta*, **10**, 129 (1954)
[6] J. H. Feinstein, *Analyt. Chem.*, **22**, 723 (1950)
[7] M. Griffing und M. G. Mellon, *Analyt. Chem.*, **19**, 1017 (1947)
[8] J. Matthews und H. Diehl, *Jowa State Coll. J. Sci.*, **23**, 279 (1949)
[9] V. M. Peshkova und Z. A. Gallai, *Zhur. analit. Khim.*, **7**, 152 (1952)

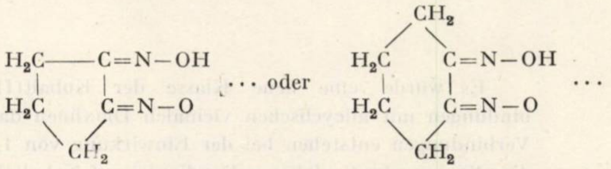
Wir haben beobachtet, daß die obenerwähnten alicyclischen Dioxime für die Bildung der entsprechenden Kobalt (III)-dioximin-komplexe sehr geeignet sind.

Ausgehend von $Na_3[Co(NO_2)_6]$ haben wir zwei neue einbasische Komplexsäuren vom Typus : $H[Co(Dioxim.H)_2(NO_2)_2]$ erhalten, und aus diesem 60 neue Komplexsalze mit ein- und zweiwertigen Kationen, wie K^+, Cs^+, Ag^+, Tl^+, *cis*- und *trans*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$, *cis*-$[Co(en)_2NO_2)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_4]^{++}$, $[Ni(NH_3)_4]^{++}$, $[Zn(NH_3)_4]^{++}$, und auch mit den Chlorhydraten einiger aromatischen und heterocyclischen Aminen dargestellt.

Wir haben uns überzeugt, daß bei Luftoxydation einer Lösung von Kobalt(II)-acetat und α-Dioxim in Gegenwart eines Überschusses von aromatischen und heterocyclischen Aminen, wie Anilin, *o*-, *m*-, oder *p*-Toluidin, *o*-, *p*-Anisidin, *o*-, *p*-Phenetidin, *o*-, *p*-Äthyl-Anilin, Pyridin α- und β-Naphthylamin, eine Reihe von einwertigen Komplexkationen : $[Co(Dioxim.H)_2(Amin)_2]^+$ entsteht :

$$2Co^{++}+6Amin+4Dioxim\cdot H_2+{}^1/_2O_2=2[Co(Dioxim\cdot H)_2(Amin)_2]^+ +2Amin\cdot H^+ +H_2O$$

wo „Dioxim.H" :



Es wurden 200 neue Komplexsalze in kristallinem Zustand durch doppelte Umsetzung mit KJ, $HClO_4$, $NaBF_4$, $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$, $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$, usw. erhalten.

Die neuen Komplexsalze mit farblosen Anionen haben eine charakteristische, braune Farbe. Zur Klärung einiger Strukturfragen wurden auch spektrophotometrische Untersuchungen im UV- und IR-Bereich durchgeführt.

Das 1,2-Cyclohexandion wurde aus 2-Chlor-cyclohexanon[10] durch Behandlung mit einer konz. $FeCl_3^-$-Lösung bei 95° erhalten.[11]

Die Darstellung des 1,2-Cyclopentandions[12] geschieht analoger Weise aus 2-Chlor-cyclopentanon.[13] Die entsprechenden α-Dioxime entstehen aus diesen α-Diketonen bei der Einwirkung von Hydroxylamin-chlorhydrat in Gegenwart von KOH.[14]

Die Kobalt(III)-Chelatverbindungen des 1,2-Cycloheptandioxims werden in einer späteren Arbeit mitgeteilt werden.

---

[10] M. Newman, M. Farbman und H. Hipsher, *Org. Synth.* (russ. Übersetzung), **3**, 483 (1952).

[11] Masuo Murakami und Yasuhide Yukawa, *Mem. Inst. Sci. Ind. Res. Osaka Univ.*, **16**, 217 (1959), *Chem. Abstr.*, **54**, 22405 (1960)

[12] H. H. Inhofen und H. Kramer, *Chem. Ber.*, **87**, 488 (1954)

[13] A. Kötz, K. Blendermann, E. Kárpáti und R. Rosenbusch, *Liebigs Ann. Chem.*, **400**, 47 (1913)

[14] C. C. Hach, C. V. Banks und H. Diehl, *Org. Synth.* (russ. Übersetzung), **4**, 213 (1953).

Revue Roumaine de Chimie, 10, 1051–1055 (1965)

THERMOCHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER. VI

SÉPARATION DES ACIDES AMINÉS : HISTIDINE ET ACIDE ASPARTIQUE

C. LITEANU et S. GOCAN

Faculté de Chimie de l'Université « Babeş-Bolyai » et Institut Pédagogique de Cluj

Reçu le 25 janiver 1965

En utilisant comme éluants *n*-butanol — acide acétique — eau et *n*-butanol — éthanol — eau en chromatographie ascendante, toutes les fois que le développement a été exécuté de manière isothermique à 20°, la séparation des acides aminés n'a pas eu lieu. De même, la simple hausse de la température n'entraîne pas la séparation de ces deux acides aminés, mais seulement une légère augmentation de la valeur R_F. En gradient de température, apparaît une augmentation substantielle et différenciée pour les valeurs R_F de la histidine et de l'acide aspartique, de sorte que leur séparation devient possible.

Dans plusieurs travaux antérieurs [1–5] nous nous sommes occupés de la séparation sur papier chromatographique, en gradient de température, de quelques ions inorganiques.

Dans le présent travail, nous passons à l'étude du comportement des substances organiques pendant la thermochromatographie sur papier ; nous avons étudié la séparation de deux acides aminés, afin de démontrer l'efficacité du gradient de température par rapport à la simple augmentation de la température.

DISPOSITIF ET PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le dispositif expérimental a été décrit en détail par nous. [2–4] Nous avons travaillé sur du papier chromatographique Whatman n° 1, en bandes de 3 ×

---

[1] C. Liteanu et S. Gocan, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **2**, 99 (1962).
[2] C. Liteanu et S. Gocan, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **1**, 99 (1962).
[3] C. Liteanu et S. Gocan, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 1041 (1962).
[4] C. Liteanu et S. Gocan, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 651 (1964).
[5] S. Gocan et C. Liteanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 715 (1964).

×13 cm. Les éluants employés, préparés avec des substances pour chromatographie, ont été :

1. *n*-butanol — acide acétique — eau (4 : 1 : 5 v/v) [6]
2. *n*-butanol — acide acétique — eau (9 : 1 : 1 v/v) [7]
3. *n*-butanol — éthanol — eau (4 : 1 : 1 v/v).[8]

Les spots de histidine et acide aspartique ont été appliqués à l'aide d'une micropipette ; sur chaque chromatogramme ont été appliqués trois ou quatre spots à une distance de 3 cm de l'extrémité inférieure. Après avoir introduit le papier chromatographique dans le tube à développer, on a attendu environ 15 minutes pour réaliser un régime stationnaire du gradient de température. Toutes les fois, la distance entre la ligne de start et le front de l'éluant a été de 10 cm. Comme réactif d'identification nous avons employé la ninhydrine I (hydrat de tricéto-hydrindène) solution 0,2 % dans de l'alcool *n*-butylique.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les résultats obtenus par l'étude de la variation de R_F avec le gradient de température à la séparation de la histidine d'avec l'acide aspartique sont consignés dans les tableaux 1, 2 et 3 et les figures 1, 2 et 3.

Tableau 1

Les valeurs R_F pour histidine et acide aspartique. Papier Whatman Nº 1, éluant *n*-butanol — acide acétique — eau (4 : 1 : 5 v/v), développement ascendant

Nº crt.	Temp. (°C)		Grad. de temp. (°C/cm) (h = 13,5 cm)	R_F	
	t_j	t_s		Histidine	Ac. aspartique
1	20	20	—	0,064	0,064
2	20	30	0,74	0,067	0,067
3	20	40	1,48	0,073	0,073
4	20	50	2,22	0,080	0,080
5	20	57,5	2,77	0,090	0,115
6	20	61	3,04	0,119	0,181
7	60	60	—	0,100	0,100

Les chiffres des 5e et 6e colonnes représentent des moyennes de sept déterminations.

[6] S. M. Partridge, *Biochem. J.*, **42**, 238 (1948).

[7] F. C. Steward, R. M. Zacharius t J. K. Pollard, *Suomalaisen Tiedeakatemian Toimituksia*, A II **60**, 322 (1955) (Après I.M. Hais und K. Macek : „Handbuch de Papierchromatographie", Bd. I, VEB Fischer Verlag, Jena, 1958, p. 430).

[8] H. Kirby-Berry, H. E. Sutton, L. Cain et J. S. Berry, *Univ. Texas Pubs.*, **5109,** 22 (1951) (Après I. M. Hais und K. Macek, „Handbuch der Papierchromatographie", Bd. I, VEB Fischer Verlag, Jena, 1958, p. 430).

Tableau 2

Les valeurs R_F pour histidine et acide aspartique. Papier Whatman No 1, éluant *n*-butanol — acide acétique — eau (9 : 1 : 1 v/v), développement ascendant

N° crt.	Temp. (°C)		Grad. de temp. (°C/cm) (h = 14,2 cm)	R_F	
	t_i	t_s		Histidine	Ac. aspartique
1	20	20	—	0,015	0,015
2	20	30	0,70	0,024	0,024
3	20	40	1,41	0,024	0,024
4	20	50	2,11	0,032	0,044
5	20	55	2,50	0,035	0,070
6	20	60	2,81	0,040	0,130
7	60	60	—	0,028	0,028

Les chiffres des 5e et 6e colonnes représentent des moyennes de quatre déterminations.

Tableau 3

Les valeurs R_F pour histidine et acide aspartique. Papier Whatman No 1, éluant *n*-butanol — éthanol — eau (4 : 1 : 1 v/v), développement ascendant

N° crt.	Temp. (°C)		Grad. de temp. (°C/cm) (h = 14,2 cm)	R_F	
	t_i	t_s		Histidine	Ac. aspartique
1	20	20	—	0,017	0,017
2	20	30	0,70	0,019	0,019
3	20	40	1,41	0,019	0,048
4	20	50	2,11	0,023	0,067
5	20	60	2,81	0,033	0,108
6	60	60	—	0,023	0,082

Les chiffres des 5e et 6e colonnes représentent des moyennes de quatre déterminations.

DISCUSSION DES RÉSULTATS ET CONCLUSIONS

En analysant les résultats expérimentaux obtenus (tableaux 1, 2 et 3 et figures 1, 2 et 3) on constate une légère hausse des valeurs R_F pour les gradients de température jusqu'à 2°/cm environ.

Pour les valeurs du gradient de température plus élevées que 2°/cm, les R_F de la histidine et de l'acide aspartique augmentent substantiellement et de manière différente.

Toutes les fois que le développement a été exécuté de manière isothermique à 20°, la séparation n'a pas été obtenue pour une distance de 10 cm entre le start et le front de l'éluant. De même, la simple augmentation de la température, par exemple à 60°, n'entraîne pas la séparation de ces deux acides aminés, mais seulement une légère augmentation du R_F au cas des éluants (1) et (2). Au cas de l'éluant (3), un commencement de séparation apparaît déjà. On n'a pas travaillé à des températures plus

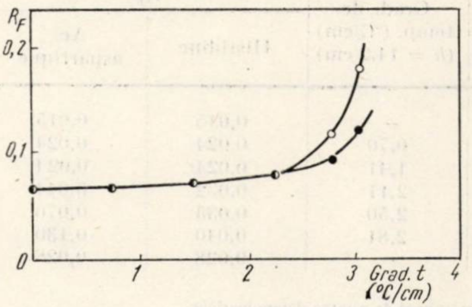


Fig. 1. — Variation de la valeur de R_F avec le gradient de température.

Éluant ; *n*-butanol — acide acétique — eau (4 ; 1 ; 5 v/v) ● — histidine ; ○ — acide aspartique.

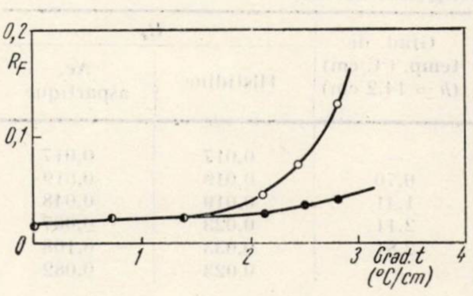


Fig. 2. — Variation de la valeur de R_F avec le gradient de température.

Éluant ; *n*-butanol — acide acétique — eau (9 ; 1 ; 1 v/v) ● — histidine ; ○ — acide aspartique.

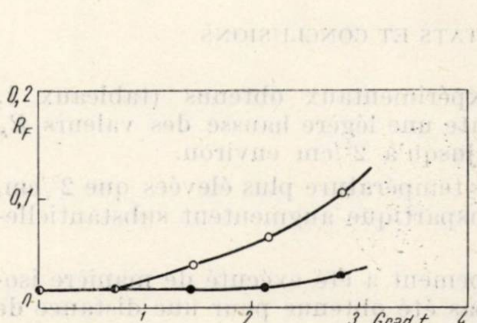


Fig. 3. — Variation de la valeur de R_F avec le gradient de température.

Éluant ; *n* — butanol — éthanol — eau (4 ; 1 ; 1 v/v) ● — histidine ; ○ — acide aspartique.

élevées, car dans ces conditions l'estérification appréciable des acides aminés avec l'alcool de l'éluant ou même leur destruction peuvent avoir lieu.

Comme il en résulte du tableau 3 et de la figure 3, nous avons réussi à séparer les deux acides aminés, même dans un éluant pour lequel les données de la littérature[8] indiquent des valeurs égales (0,03) pour les R_F.

Quant à l'allure du diagramme de la variation des R_F en gradient de température, deux aspects surgissent. La première portion, jusqu'au gradient de 2°/cm environ, est linéaire :

$$R_F = a + b \text{ Grad.}\, t\,; \tag{1}$$

la portion suivante est de la forme :

$$R_F = \frac{1}{c - d \text{ Grad.}\, t}, \tag{2}$$

où a, b, c et d sont des constantes déterminées expérimentalement et dépendantes de la nature de l'acide aminé, de l'éluant, du papier, etc.

Au cas des substances inorganiques, nous avons établi pour un nombre de cations[5] que la variation du R_F avec le gradient de température est seulement du type (2).

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1963

54

NÔTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1966 MAR 17

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie**, vol. I (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie, Ier vol.), 1964, 747 p., 41 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), 1964, 578 p., 35 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 1960, 339 p., 16 lei (épuisé).

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂŞCUŢIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p., 13,90 lei.

C. D. NENIŢESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 1960, 96 p., 3,65 lei (épuisé).

G. A. RĂDULESCU, **Proprietăţile ţiţeiurilor româneşti** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 1961, 357 p. + 9 pl., 19,20 lei (épuisé).

I. REICHEL, **Tehnologia coloranţilor antrachinonici** (Technologie des colorants anthraquinoniques), 1961, 440 p. + 3 pl., 21,50 lei (épuisé).

* * * **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy, 24. – 28. September 1961)**, 1963, 627 p., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

I. P. Informaţia – c. 3243

43426

Lei 12.–

F 1103

REFERÁLVA

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 10
N° 11
Novembre 1965

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

10, 1057–1160 (1965), Bucarest

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
883

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Collège de rédaction :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; EM. BRATU, M. IONESCU et CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, et Pr G. OSTROGOVICH.

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Le prix d'un abonnement est de 144 lei.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1983

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 10, N° 11 Novembre 1965

Page

A. T. BALABAN and Z. SIMON, Aromaticity. Part V. Stability of monocyclic aromatic compounds 1059–1092

C. I. LEPĂDATU, On the electronic spectra of *trans*-[Ma_4b_2] complexes. . . . 1093–1101

CORNEL BODEA, VALER FĂRCĂŞAN and IOAN OPREAN, Azlactones of the phenotiazine series. I. The azlactones of 3-formyl-10-methyl-phenotiazine and 3-formyl-10-methyl-phenotiazine-5,5-dioxide 1103–1109

GEORGE OSTROGOVICH und RADU BACALOGLU, Die Kinetik der Thermolyse von Harnstoff und der darauffolgenden Umwandlungen. II. Reaktionsmechanismus der Bildung von Guanidin, Ammelid, Ammelin und Melamin durch die Thermolyse des Harnstoffs als solcher 1111–1123

GEORGE OSTROGOVICH und RADU BACALOGLU, Die Kinetik der Thermolyse von Harnstoff und der darauffolgenden Umwandlungen. III. Thermodynamische und kinetische Analyse der Desammonierung und der Deshydratation des Harnstoffs in seiner Schmelze und Mechanismus dieser Primärreaktionen 1125–1135

RADU VASILIU et PROFIRA GOSPODARU, Sur la structure du polyacrylonitrile obtenu en solutions concentrées de chlorure stannique . . . . . . 1137–1141 ✓

SEVER TĂTARU, L'influence de certains ions sur l'adsorption de l'uranium par les résines échangeuses d'ions . . . . 1143–1149 ✓

MARIA FITI et LUCIA TUDOR, Radiolyse de l'acétylène en solution. III. L'action des radiations γ sur la solution aqueuse de l'acétylène ; le rôle de l'hydrogène et de l'oxygène dans les conditions dynamiques 1151–1159

Rev. Roumaine Chim. **10**, 1057–1160 (1965), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 1059–1092 (1965)

AROMATICITY. PART V *
STABILITY OF MONOCYCLIC AROMATIC COMPOUNDS

A. T. BALABAN and Z. SIMON

Institute for Atomic Physics and Institute of Physical Chemistry
Bucharest, Romania

Received March 15, 1965

CONTENTS

I. Introduction
II. Aromatic character.
III. Systematics of monocyclic 2pπ aromatics.
IV. Steric strain.
V. Frontier orbitals in 2pπ aromatics.
VI. Relative positions of heteroatoms.
VII. Prospects for new 2pπ aromatic systems.
VIII. Electronic absorption spectra of some monocyclic aromatics.
IX. d-Orbitals and heteromorphic aromaticity.
X. Isomerization of benzene.

I. INTRODUCTION

In our country, quantum chemistry is being increasingly developed. It is concentrated mainly in the Institute of Physical Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania. HMO-Calculations are being made after a specially-adapted programme with a digital computer constructed in the Institute for Atomic Physics.

Since about ten years (the last half of which in collaboration with Dr. Simon), we have been interested in the aromatic character of heterocyclic compounds, from the standpoint of an organic chemist. Our address will describe a few of the problems dealt with in this time.

---

* Preceding part in the series, A. T. Balaban and Z. Simon, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 99 (1964); *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **12**, 93 (1964).

The present paper is the address delivered at the Quantum Chemistry Meeting held in Živohošť (Czechoslovakia) on May 20, 1965.

II. AROMATIC CHARACTER

One hundred years ago, Kekulé[1] proposed the cyclic formula for benzene and assigned the name "aromatic" to all compounds possessing benzenic rings. This concept, and the subsequent gradual generalizations by Bamberger[2] to five- and six-membered heterocyclic compounds, by Thiele[3] to compounds possessing continuous conjugation (this idea, although incorrect, was stimulative, like the preparation of the cyclopentadienide anion[4]), by Robinson[5] to compounds with π-electron sextet, and finally by E. Hückel,[6,7] who first gave it a physical sense in the frame of the Hückel MO theory, and more recently by Craig[8-10] on the basis of the VB symmetry of the whole molecule and of the site symmetries of individual atoms, this concept is a structural and qualitative criterion. A compound is classified as aromatic or not if its formula complies with certain requirements, irrespective of the fact whether the compound has been prepared or not, and whether it presents or not specified physical properties or chemical reactions. A compound can accordingly be aromatic or non-aromatic, but not more or less aromatic.

However, almost at the same time, a different approach to the problem of the aromatic character was developed, beginning with Erlenmeyer,[11] who associated aromaticity with the chemical stability and the tendency of type conservation, i.e. towards substitutions. Subsequent developments in physical methods associated aromaticity with planarity of the molecule, characteristic electronic absorption spectra and bond lengths, diamagnetism (manifested in a large diamagnetic susceptibility, in the ability to sustain an induced ring current,[12] and in the anisotropy of the electronic g-factor of unpaired electrons[13]), and finally with a high resonance energy (experimental or calculated). This second concept is a non-structural and quantitative criterion. With the exception of the calculated delocalization energy, the measurement of all the other properties requires the preparation of a compound for its classification. Moreover, according to this second concept, the aromaticity of a compound can be quantitatively measured in some way or another, and an arbitrary limit between aromatic and non-aromatic compounds must be set up; this leads to the situation that structurally similar compounds like acenes fall in different categories, or that one and the same compound be classified as aromatic according to one property or in certain media [14] and non-aromatic in other respects.

---

[1] A. Kekulé, *Bull. Soc. Chim. France*, **3**, 98 (1865); *Liebigs Ann. Chem.*, **137**, 129 (1865—6); *Z. Chem.* (*Neue Folge*), **1**, 176 (1865).

[2] E. Bamberger, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **24**, 1758 (1891); *Liebigs Ann. Chem.*, **273**, 373 (1893).

[3] J. Thiele, *Liebigs Ann. Chem.*, **306**, 87 (1899).

[4] J. Thiele, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **33**, 666 (1900); **34**, 68 (1901); *Liebigs Ann. Chem.*, **319**, 226 (1901).

[5] a. J. W. Armit and R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **121**, 827 (1922); b. *Idem, ibid.*, **127**, 1604 (1925); c. R. Robinson, *Tetrahedron*, **3**, 323 (1958).

[6] E. Hückel, *Z. Physik*, **70**, 204 (1931); **72**, 310 (1931); **76**, 628 (1932); **83**, 631 (1933); *Z. Elektrochem.*, **43**, 752, 866 (1937).

[7] E. Hückel, "Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen", Verlag Chemie, Berlin, 1940.

[8] D. P. Craig, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 3175.

[9] D. P. Craig and N. L. Paddock, *Nature*, **181**, 1052 (1958); D. P. Craig, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 997.

[10] a. D. P. Craig in "Theoretical Organic Chemistry", Butterworths, London, 1959, p. 20; b. Chapter 1 in "Non-Benzenoid Aromatic Compounds" (D. Ginsburg, editor), Interscience, New York, 1959.

[11] E. Erlenmeyer, *Liebigs Ann. Chem.*, **137**, 327 (1866).

[12] J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1111 (1956); **41**, 2559 (1964); A. F. Ferguson and J. A. Pople, *ibid.*, **42**, 1560 (1965); B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2304 (1964).

[13] G. G. Hall and A. Hardisson, *Nature*, **198**, 283 (1963).

The two concepts are equally valid for benzenoid hydrocarbons, but for other classes of compounds they are conflicting. This has led to the contradictory use of the terms "aromatic", "pseudoaromatic" and "quasi-aromatic", and to much confusion. It would be highly desirable to have a generally accepted definition of aromatic character. Our proposal, exposed in the following, makes use of logic as much as possible and respects the conventions enjoying more general agreement.

The present-day definitions of aromaticity (as opposed to the classical definitions based on reactivity and stability, which lacked precision because they did not refer to the ground-state of the molecule but to the variation in free energy between the ground and transition state) rely mostly on the second, non-structural, quantitative concept. The most widely-used of these are based on:

(*i*) the presence and magnitude of an induced ring-current in the ground-state of the molecule (Jackman [15, 16] followed by many others [17-19]). The deficiency of this approach lies in the fact that cyclopropane also evidences a ring current [20] and that there is no correlation between the magnitude of the ring current and the chemical reactivity of annulenes [21] or of more conventional aromatics like furan and thiophene. [22]

(*ii*) a high *delocalization* energy of the ground-state of the molecule (Dewar [23]). This approach, like that defining aromaticity on the basis of a closed π-electron shell [24] is imprecise; what is meant by high delocalization and by a closed shell, especially in heterocyclic systems where there is a continuous variation? Peters [25] followed by Rasch [26] tried to overcome this difficulty by considering as aromatic those planar, cyclic and continuously-conjugated systems whose smallest *localization* energy for an electrophilic, radicalic or nucleophilic reaction is larger than, or equal to, 2β or 35 kcal/mole; with lower smallest localization energies, the compounds are termed quasiaromatic. The drawback of these definitions lies in the arbitrary limit set between related molecules, like acenes for instance (up to tetracene aromatic, from pentacene onwards, quasiaromatic);

---

[14] R. Zahradnik, in "Advances in Heterocyclic Chemistry" (A. R. Katritzky, editor), Interscience, New York (in press).

[15] J. A. Elvidge and L. M. Jackman, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 859.

[16] L. M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, D. A. Ben-Efraim, Y. Gaoni, R. Wolowsky and A. A. Bothner-by, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4307 (1962).

[17] W. S. Caughey and P. K. Iber, *J. Org. Chem.*, **28**, 269 (1963).

[18] H. W. Chang, H. Höver and R. Breslow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3168 (1962).

[19] a. G. C. Brumlick, R. L. Baumgarten and A. I. Kosak, *Nature*, **201**, 388 (1964); b. C. Moussebois and J. F. M. Oth, *Helv. Chim. Acta*, **45**, 446 (1962); **47**, 838, 942 (1964); c. D. J. Bertelli and C. Golino, *J. Org. Chem.*, **30**, 368 (1965); d. B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2304 (1964).

[20] D. J. Patel, M. E. H. Howden and J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3218 (1963).

[21] a. F. Sondheimer, *Pure Appl. Chem.*, **7**, 363 (1963); b. R. A. Raphael, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 97.

[22] R. J. Abraham, R. C. Sheppard, W. A. Thomas and S. Turner, *Chem. Comm.*, **1965**, 43; J. A. Elvidge, *ibid.*, **1965**, 160.

[23] M. J. S. Dewar, "The Electronic Theory of Organic Chemistry", Clarendon Press, Oxford, 1952, p. 160.

[24] M. E. Volpin, *Usp. khim.*, **29**, 298 (1960).

(*iii*) a combination of several characteristics, like that adopted by Zahradnik [14,27] by Fukui [28] and others. While this last approach is more flexible than the others, it conserves both the arbitrariness in setting up limits, and the discrepancies between different criteria, for instance the benzopyrylium cation would be aromatic for electrophilic reactions and non-aromatic for nucleophilic reactions.[14]

With Heilbronner, [29] we proposed [30, 31] a viewpoint related to the first concept, according to which the word "aromatic" is devoid of quantitative implications. These were included in an "aromaticity constant", [31] which will be discussed in the next section.

Heilbronner [29] classified aromatic hydrocarbons into alternating and non-alternating, and these in turn into mono- and polycyclic, but included cyclooctatetraene into the monocyclic aromatic group. *We propose to define as aromatic all cyclic compounds with continuous conjugation satisfying the structural requirements for possessing a closed π-electron shell.* These differ for various classes of compounds. For hydrocarbons and 2pπ-heterocyclics, the requirements are planarity or near-planarity of the molecule, sp^2-hybridization of all atoms in the ring, a totally symmetric ground-state (Craig's criterion), and for monocyclic and cata-condensed 2pπ polycyclic compounds, a number of π-electrons complying with the Hückel rule. For 3dπ-compounds the requirements for delocalization are discussed in another paragraph. It must be stressed firstly, that these structural requirements are not completely known at present, but the definition proposed includes also future developments; and secondly, that when the structural requirements are known, no calculations have to be made, even though in some cases the "closed π-electron shell" is open to discussion: an example on boron-nitrogen heterocycles will be given in section V. There is a big difference between our definition and that proposed by Volpin, [24] because we emphasize the structural details and not the actual achievement of a closed π-electron shell which cannot be properly defined without recourse to arbitrary quantitative limits.

---

[25] D. Peters, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1274.

[26] G. Rasch, *Wiss. Z. d. F. Schiller Univ. Jena, Math.-Naturwiss. Reihe*, **13**, 275 (1964).

[27] R. Zahradnik and J. Michl, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **30**, 1060 (1965).

[28] K. Fukui, A. Imamura, T. Yonezawa and C. Nagata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1591 (1960).

[29] E. Heilbronner in "Non-Benzenoid Aromatic Compounds" (D. Ginsburg, editor) Interscience, New York, 1959, chapter 5.

[30] A. T. Balaban, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 257 (1959).

[31] A. T. Balaban and Z. Simon, *Tetrahedron*, **18**. 315 (1962).

Figure 1 compares the limits of validity for the Hückel and Craig criteria of aromaticity. For monocyclic hydrocarbons, they lead to identical results, but for other systems they have different applicability ranges; however, in no case do they lead to conflicting results.

Class / Criterion	Hydrocarbons			2pπ-Heterocyclics			3dπ-Heterocyclics (one 3dπ-atom)		
	Mono-cyclic	Condensed polyciclic		Mono-cyclic	Condensed polycyclic		No. of π electrons	Craig-type bonding	Dewar-type bonding
		cata	peri		cata	peri			
Hückel 4n+2 π-electrons	———	— — —		———	— — —		4n	aromatic	stable
Craig $(-1)^{p+q+r}>0$ totally sym. ground state	———	.....	.....	.....	.....	.....	4n+2	biradicalic	stable

——— Valid
– – – – Extrapolated validity
.... Valid only in molecules possessing a twofold axis of symmetry passing through at least two atoms.

Fig. 1. — Validity ranges of criteria for the aromatic character.

We propose further to classify compounds satisfying only a part of the structural requirements for aromaticity in a class called pseudoaromatics [8, 10] (cyclobutadiene and cyclooctatetraene from the monocyclic, pentalene and heptalene from the cata-condensed polycyclic hydrocarbons, etc.) although the prefixes pseudo and quasi have caused much confusion. [32] A distinction between "conjugated" (as in benzene) and "alternated" (as in cyclooctatetraene) [33] is less adequate because of the possible confusion with "alternant" and of the unequal bonds in Hückelian annulenes.

Compounds like acenaphtylene, pyrene and coronene which, being peri-condensed polycyclic, are not expected to obey the Hückel rule (see however [34]), are aromatic according to the Craig criterion. Compounds like biphenyl and biphenylene, which ought to obey the Hückel rule, and do not, are all the same considered aromatic because the two phenyl nuclei do not interact. Although attempts were made to consider them

[32] A. P. Marchand, *Chem. and Ind.*, **1965**, 161.

[33] W. Baker and J. F. W. McOmie in "Progress in Organic Chemistry" vol. 3 (editor J. W. Cook), Butterworths, London, 1955.

[34] J. W. Sidman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4217 (1956).

aromatic,[35-38] acyclic or cyclic compounds which do not possess uninterrupted cyclic conjugation are not included in the aromatic or pseudoaromatic groups.

The problem of the heuristic value of a generally accepted definition of aromaticity can be raised. The Hückel rule was stated to have been one of the most stimulating concepts in organic chemistry.[39,40] The advantages of a structural qualitative concept over a non-structural quantitative concept have been discussed above. The problem is whether such a broad definition as that given here is really useful and meaningful. It is the authors' belief that there could exist a more general structural criterion still to be discovered, of which the Hückel and Craig rules are particular cases. The importance of Kekulé structures, emphasized by Clar[41,42] and expressed by the non-existence of triangulenes and the non-aromaticity of hexa-*m*-phenylenes[43] for which no through-conjugated Kekulé structure can be written (monocyclic mesoionic compounds are, however, able of existence[44-46]), finds a theoretical confirmation in the correlation discovered by Sahini from the Bucharest Institute of Physical Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania[47] between the delocalization energy and the proportion of rings with Kekulé structures in benzenoid hydrocarbons.

Although there may be found cases where the distinction between aromatic and pseudoaromatic compounds gradually decreases, some differences always persist, e.g. the ring current, justifying this classification. Thus in the annulene series,[16,21] where theory predicts alternating simple and double bonds[48-50] the Hückelian annulenes show marked

---

[35] R. Robinson, "Non-Benzenoid Aromatic Compounds" (D. Ginsburg, editor) Interscience, New York, 1959, p. vi (Foreword).

[36] H. J. Dauben (cited after[37]).

[37] W. E. Doering and D. W. Wiley, *Tetrahedron*, **11**, 183 (1960).

[38] D. M. G. Lloyd and D. R. Marshall, *Chem. and Ind.*, **1964**, 1760.

[39] W. S. Lindsay, P. Stokes, L. G. Humber and V. Boekelheide, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 943 (1961).

[40] R. Waack, *J. Chem. Educ.*, **39**, 469 (1962).

[41] E. Clar, "Polycyclic Hydrocarbons", Academic Press—Springer Verlag, 1964, vol. 1, p. 24.

[42] a. E. Clar, *Tetrahedron*, **3**, 325 (1958); b. E. Clar and A. McCallum, *Tetrahedron*, **10**, 171 (1960); c. E. Clar and I. A. McPherson, *Tetrahedron*, **18**, 144 (1962); d. E. Clar, *Z. Chem.*, **2**, 35 (1962); e. *Idem*, *Liebigs Ann. Chem*, **669**, 44 (1963); f. *Idem*, *Chimia*, **18**, 375 (1964); g. P. Baumgartner, E. Weltin, C. Wagnière and E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, **48**, 751 (1965).

[43] H. A. Staab and F. Binnig, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 319; H. A. Staab and H. Bräunling, *ibid.*, **1965**, 45.

[44] T. I. Bieber, *Chem. and Ind.*, **1955**, 1055.

[45] A. R. Katritzky, *Chem. and Ind.*, **1955**, 521.

[46] W. Baker and W. D. Ollis, *Quart. Rev.*, **11**, 15 (1957); F. H. C. Stewart, *Chem. Rev.*, **64**, 129 (1964).

[47] V. E. Sahini, *J. Chim. Phys.*, **1962**, 177; *Rev. Chim. Acad. R.P. Roumaine*, **7**, 1265 (1962); *Rev. Chim. (București)*, **15**, 551 (1964).

[48] a. H. C. Longuet-Higgins and L. Salem, *Proc. Roy. Soc.*, **A 251**, 172 (1959); **A 257**, 445 (1960); b. C. W. Haigh and L. Salem, *Nature*, **196**, 1307 (1962).

[49] C. A. Coulson and A. Golebiewski, *Tetrahedron*, **11**, 125 (1960).

[50] M. Gouterman and C. Wagniere, *Tetrahedron Letters*, **1960**, No. 11, 22.

differences from the non-Hückelian ones in the ring current; in [18] annulene the bonds are unequal but they do not alternate, and the heat of combustion [51] shows evidence for delocalization, in agreement with theoretical predictions. [52] Their chemical behaviour is, however, olefinic, but this is irrelevant, [37] because no chemist would consider, on the basis of reactivity data, the cyclopentadienide anion or the tropylium or pyrylium cations as aromatic.

Ideally, the heuristic value of a definition of aromaticity would be to make one able to write down all conceivable aromatic systems, then to pick those which are not yet known and to start investigating them, beginning with the expectedly most stable ones. Unfortunately, this is possible only for limited classes of compounds.

III. SYSTEMATICS OF MONOCYCLIC 2pπ-AROMATICS

One of us attempted [30] to devise a system enabling to find out all possible monocyclic aromatic systems. Starting from the idea that neither the nature, nor the number of atoms composing the ring are important, as long as they have sp^2 hybridization and the number of π-electrons satisfies the Hückel rule, the atoms were divided into three types according to the number of π-electrons they possess in the non-hybridized p_z orbital in the valence state: type X (with 2 π-electrons), type Y (with 1 π-electron) and type Z (with no π-electron). (Table of atom types). It can be remarked in passing that the combination of two Y type atoms gives rise to all known compounds with triple bonds, and that Ya-type atoms give rise to molecules or ions much more stable than those containing

Table of atom types

	2	3		4		5		6		7
	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a
X					$-\overset{\cdot\cdot\ominus}{\underset{\substack{\vert\\ \mathrm{R}}}{\mathrm{C}}}-$	$-\overset{\cdot\cdot\ominus}{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{N}}}-$	$-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\substack{\vert\\ \mathrm{R}}}{\mathrm{N}}}-$	$-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{O}}}-$	$-\overset{\cdot\cdot\oplus}{\underset{\substack{\vert\\ \mathrm{R}}}{\mathrm{O}}}-$	$-\overset{\cdot\cdot\oplus}{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{F}}}-$
Y			$-\overset{\cdot\ominus}{\underset{\substack{\vert\\ \mathrm{R}}}{\mathrm{B}}}-$	$-\overset{\cdot\ominus}{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{C}}}-$	$-\overset{\cdot}{\underset{\substack{\vert\\ \mathrm{R}}}{\mathrm{C}}}-$	$-\overset{\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{N}}}-$	$-\overset{\cdot\oplus}{\underset{\substack{\vert\\ \mathrm{R}}}{\mathrm{N}}}-$	$-\overset{\cdot\oplus}{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{O}}}-$		
Z	$-\overset{\ominus}{\underset{\substack{\vert\\ \mathrm{R}}}{\mathrm{Be}}}-$	$-\overset{\ominus}{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{B}}}-$	$-\underset{\substack{\vert\\ \mathrm{R}}}{\mathrm{B}}-$	$-\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{C}}-$	$-\overset{\oplus}{\underset{\substack{\vert\\ \mathrm{R}}}{\mathrm{C}}}-$	$-\overset{\oplus}{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{N}}}-$				

---

[51] A. E. BEEZER, C. T. MORTIMER, H. D. SPRINGALL, F. SONDHEIMER and R. WOLOWSKY, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 216.

[52] D. W. DAVIES, *Tetrahedron Letters*, **1959**, *8*, *4*.

Yb-type atoms, notably those which are formed from any compound containing the respective atoms at temperatures above 1500° ($C_2^{2\ominus}$, $CN^{\ominus}$, CO, N_2, $NO^{\oplus}$).[53] An aromatic m-membered ring $X_xY_yZ_z$ must therefore satisfy the system of two equations with three unknowns:

$$\begin{aligned} x + y + z &= m \\ 2x + y \quad &= 4n + 2 \end{aligned} \tag{1}$$

The possible solutions of this system have been discussed separately for π-electron doublet ($n = 0$), sextet ($n = 1$) and decet ($n = 2$). A formula was developed for the number $R\,(x, y, z)$ of isomers of a ring $X_xY_yZ_z$ with given x, y and z values.[30]

$$R(x, y, z) = \frac{1}{2}\,[K(x, y, z) + \theta],$$

where K is the rotation term, and θ the symmetry term.

$$K(x, y, z) = \frac{1}{m} \sum_{d} d \cdot \tau\left(\frac{x}{d}, \frac{y}{d}, \frac{z}{d}\right),$$

where d is the greatest common divisor of x, y, and z; this relationship is applied until a set of prime numbers α, β, γ is obtained. In this case, for $d = 1$,

$$\tau\,(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{(\alpha + \beta + \gamma)\,!}{\alpha\,!\,\beta\,!\,\gamma\,!}$$

and working backwards all τ and lastly K are obtained.

If from x, y and z, p_1, p_2 ... p_r are even and q_1, q_2 ... q_s odd numbers ($r + s = 3$), then for

$$s = 0,\ \theta = \left(\frac{m}{2}\right)! \Big/ \left(\frac{p_1}{2}\right)!\ \left(\frac{p_2}{2}\right)!\ \left(\frac{p_3}{2}\right)!$$

$$s = 1,\ \theta = \left(\frac{m-1}{2}\right)! \Big/ \left(\frac{p_1}{2}\right)!\ \left(\frac{p_2}{2}\right)!\ \left(\frac{q_1-1}{2}\right)!$$

$$s = 2,\ \theta = \left(\frac{m-2}{2}\right)! \Big/ \left(\frac{p_1}{2}\right)!\ \left(\frac{q_1-1}{2}\right)!\ \left(\frac{q_2-1}{2}\right)!$$

$$s = 3,\ \theta = 0$$

These solutions of the system (1) constitute arrangements of X, Y and Z-type atoms.

Although practically complete in 1956, this systematics was published only in 1959,[30] but it had been discussed and communicated earlier, and the implications for the aromatic boron compounds were discussed by correspondence with prof. M. J. S. Dewar as early as

---

[53] A. T. Balaban, *Izv. Akad. Nauk, Otdel. Khim. Nauk*, **1960**, 2260.

1955. The interesting fact is that in 1955, prof. A. R. Katritzky submitted to *J. Org. Chem.* a paper on exactly the same lines, but discussing only the particular cases $m = 5, 6, 7$ and $n = 1$ in system (1), with the same notations (only with reversed X and Z). This paper was never published because of a stern referee.

By combining the table of atom types with the arrangements resulted as solutions of system (1), all possible 2pπ-monocyclic aromatic rings can be found. An inspection of the solutions shows, however, that some of them do not correspond to stable aromatic compounds and have to be eliminated. These are:

1. Most of the mesoionic systems (only five-membered mesoionic compounds are known).

2 a. Rings with $m < 3n + 1$ which do not have $2n + 1$ bonding orbitals.

2 b. The rings with $m = 3n + 1$ have certain electronegativity requirements, otherwise they have filled anti-bonding orbitals.

3. Rings containing atoms with very high or very low electronegativity.

4. The stability of aromatic rings is also influenced by the presence of adjacent X- or Z-type atoms, by steric strain, by the possible decomposition products, etc.

It must be noted that these factors are quantitative. Excepting compounds under 2a, all the other arrangements, even though they do not correspond to stable compounds, are classified as aromatic *.

The electronegativity factor was taken into consideration by assigning [31] each atom type an "aromaticity constant" k_H, expressing the tendency to donate or accept electrons to or from the molecular π-electron cloud. The formula

$$k_H = 100\ (0.478\ Z^{\star}/r - 1.01 - n_{\pi}) \qquad (2)$$

was proposed, where r is the covalent radius for the respective atom (in Å). The effective nuclear charge $Z^{\star}$ is given by a modified Slater formula

$$Z^{\star} = Z - 0.85\ n_K - 0.525\ n_{L,\,n} - 0.175\ n_{L,\,b} \qquad (3)$$

where Z is the nuclear charge, n_K the number of electrons in the K shell ($n_K = 2$), $n_{L,\,n}$ the number of non-bonding L electrons (2 for a-type atoms and 0 for b-type atoms), $n_{L,\,b}$ the number of bonding L electrons (4 for a-type atoms and 6 for b-type atoms), and n_{π} the number of π-electrons (2, 1 and 0 for X, Y and Z-type atoms, respectively). Standard values for k_H of +100, 0 and −100 were chosen for atom types [Z4b], [Y4b] and [X4b], respectively.

If a b-type atom is bonded to a group R other than hydrogen, its electronegativity is affected, but the aromaticity constant k_R can be appreciated by means of the Hammett σ_p constant of the R group.

$$k_R = k_H + 20 \cdot \sigma_{p,\,R} \qquad (4)$$

---

* The guest-book of Prof. Dr. E. Schmitz (Berlin-Adlershof) has on the first page a dedicated poem for "aromatic" three-membered ozone with a σ-electron sextet.

Summation of these constants for all atoms involved in the ring gives an overall aromaticity constant K expressing the electron deficit or excess relatively to benzene, *i.e.* the electrophilicity (Lewis acidity) or nucleophilicity (basicity) of the ring as a whole. Rings with K greater than $+200$ or smaller than -200 can be expected to be too unstable for preparation.

It must be emphasized again that this overall aromaticity constant K replaces in part the quantitative implication of the non-structural definitions. In the structural definition, a compound can be aromatic or not, and not more or less aromatic than another, i.e. "aromatic" answers only the question "how?", and not "how much?" This last question is answered by the aromaticity constant.

IV. STERIC STRAIN

Most of the older textbooks (cf. [23, 54, 55] for a few appeared after 1950) attributed the lack of conjugation in cyclobutadiene and cyclooctatetraene to steric strain. This idea has found some support in calculations for cyclobutadiene [56, 57] which however give too high values relatively to the most probable one of ca. 30 kcal/mole as in 3- and 4-membered cycloalkanes.[58] The preparation and stability of 3,4-dithiacyclobutene (1,2-dithiethene) derivatives [59-61] and of the cyclobutadiene [62] and benzocyclobutadiene dianions,[63] as well as that of cyclopropenylium (reviews [64-66]), cyclopropenones [65-67] or triafulvenes,[68] demonstrates that

[54] G. M. Badger, "The Structures and Reactions of the Aromatic Compounds", Cambridge Univ. Press, 1954, p. 56.

[55] a. L. F. Fieser and M. Fieser, "Organic Chemistry", 3rd ed., Reinhold Publ. Comp., New York, 1956, p. 524; b. J. Packer and J. Vaughan, "A Modern Approach to Organic Chemistry", Oxford, Clarendon Press, 1958, p. 507; c. H. A. Staab, "Einführung in die theoretische organische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, 3rd ed., 1962, p. 115; d. L. N. Ferguson, "Electron Structures of Organic Molecules", Prentice Hall Inc., New York, 1952, p. 310; e. P. H. Hermans "Introduction to Theoretical Organic Chemistry", Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1954, p. 84.

[56] W. G. Penney, *Proc. Roy. Soc.*, **A 146**, 223 (1934).

[57] W. Weltner Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 4224 (1953).

[58] W. Baker and F. W. McOmie, in "Non-Benzenoid Aromatic Compounds" (D. Ginsburg, editor), Interscience, New York, 1959, p. 43.

[59] a. C. G. Krespan, B. C. McKusik and T. L. Cairns, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1515 (1960); b. C. C. Krespan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3434 (1961).

[60] D. C. Dittmer and M. E. Christy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 393 (1962).

[61] H. E. Simmons, D. C. Bloodstrom and R. D. Vest, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4756, 4772, 4782 (1962).

[62] W. Adam, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1387; A. T. Blomquist and V. I. Hruby. *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5041 (1964).

[63] M. L. Bauld and D. Banks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 128 (1965); R. A. Finnegan, *J. Org. Chem.*, **30**, 1333 (1965).

[64] D. Seebach, *Angew. Chem.*, **77**, 119 (1965).

[65] A. W. Krebs, *Angew. Chem.*, **77**, 10 (1965).

[66] L. F. Carter and V. L. Frompton, *Chem. Revs.*, **64**, 497 (1964).

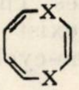
[67] D. G. Farnum and P. E. Thurston, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 4206 (1964).

[68] E. D. Bergman and I. Agranat, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3587 (1964).

the strain energy is lower [69] than the delocalization energy in these small-ring systems.

In m-membered rings with $m = 8-10$, puckering of the ring can overcome some of the steric strain at the expense of some delocalization energy. Experimental data are available following the discovery of the planar cyclooctatetraene anion-radical,[70, 71] as well as the Hückelian dianion,[72–75] and cyclononatetraene anion.[76] Other data are available on the basis of NMR studies.[77] They led to the conclusion that the energy required to flatten non-planar alternate cyclooctatetraene to a planar symmetrical octogon is 22 kcal/mole [73] and that this is less stable than a planar, alternate molecule with 2.4 kcal/mole.[70, 71]

We carried out calculations [78] for a neutral system $C_6H_6X_2$,



(I, X = NR, O or S)

I

(cf. experiments by Schroth and coworkers [79]), which is better fitted for an experimental approach than 7-membered systems [80, 81] where the three X-type heteroatoms ought to have very high electronegativities in order that all π-electrons should fill bonding orbitals, or than 8-membered systems with adjacent X-heteroatoms [82] (cf. next paragraph).

In the harmonic approximation the strain energy is

$$E_S = \frac{1}{2} \sum_i k_i(\alpha_i - \alpha_i^0)^2 \tag{5}$$

where α_i is the actual valency angle of atom i in the ring (in radians),

---

[69] K. B. Wiberg, W. J. Bartley and F. P. Lossing, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3981 (1962).

[70] T. J. Katz and H. L. Strauss, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1873 (1960); H. L. Strauss, T. J. Katz and G. K. Fraenkel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2360 (1963).

[71] A. D. Mc. Lachlan and L. C. Snyder, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1159 (1962).

[72] T. J. Katz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 3784, 3785 (1960).

[73] T. J. Katz, W. H. Reinmuth and D. E. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 802 (1962).

[74] N. L. Allinger, *J. Org. Chem.*, **27**, 443 (1962).

[75] H. P. Fritz and H. Keller, *Angew. Chem.*, **73**, 537 (1961); *Z. Naturforsch.*, **16 b**, 231 (1961); A. R. Ubbeholde, *Chem. and Ind.*, **1956**, 153.

[76] a. T. J. Katz and P. J. Garratt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2852 (1963); **86** 5194 (1964).; b. E. A. La Lancette and R. E. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2853 (1963); **87**, 1941 (1965).

[77] F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn and Y. S. Lin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3576 (1964).

[78] Z. Simon and A. T. Balaban, unpulished data.

[79] W. Schroth, K. Kränke and J. Reinhardt, *Z. Chem.*, **3**, 119 (1963); W. Schroth, J. Reinhardt, K. Kränke and B. Streckenbach, *ibid.*, 228; W. Schroth and B. Streckenbach, *ibid.*, 465; W. Schroth and J. Peschel, *Chimia*, **18**, 171 (1964); W. Schroth, W. Kiessling, J. Peschel and U. Schmidt, *Z. Chem.*, **4**, 302 (1964).

[80] N. L. Allinger and G. A. Youngdale, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1020 (1962).

[81] R. Breslow and E. Mohacsi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 431 (1963).

[82] N. L. Allinger and G. A. Youngdale, *J. Org. Chem.*, **25**, 1509 (1960).

α_i^0 is the normal, strain-free valency angle of the respective atom in hydrides, and k_i the force constant. Literature data for hydrides [83] suggest an average $k_i = 100$ kcal/mole.radian for all atoms under consideration (C, O, S). Valency angles α_i^0 were taken from tables [83, 84] ($\alpha_O^0 = 105°$, $\alpha_S^0 = 92°$, $\alpha_C^0 = 120°$) and bond lengths were taken from these tables [84] or by interpolation. The actual angles α_i were selected so that the differences $\alpha_i - \alpha_i^0$ should be equal (with equal k_i values, this geometry minimizes E_δ).

Cyclooctatetraene and its anion-radical and dianion have a strain-free tub-form, but cyclononatetraene anion-radical, $C_6H_6S_2$ and $C_6H_6O_2$ do not have strain-free forms. For the last two heterocycles the minimum strain (a few kcal/mole) is given by the folding of the molecule along the S—S or O—O axis until the α_S and α_O angles (which have the greatest deviation in the planar form) reach α_i^0 values. The molecule formed from two fused cyclooctatetraene residues can exist in a double-tub strain-free shape, and the fused cyclooctatetraene-cyclobutadiene can have a strain-free tub form.

Delocalization energies *DE* were calculated [78] by the HMO method without overlap, with two sets of parameters for the S and O heteroatoms :

A. After Zahradník ,Párkányi, Horák and Koutecky [85]

$$\alpha_S = \alpha + \beta\,(X\text{-type heteroatom})\,;\ \alpha_O = \alpha + 2\beta\,;\ \alpha_{C(S)} = \alpha + 0.1\beta\,;$$
$$\alpha_{C(O)} = \alpha + 0.2\beta,\ \beta_{CS} = 0.7\beta\,;\ \beta_{CO} = \beta_{CC} = \beta$$

B. After Streitwieser [86] :

$$\alpha_S = \alpha\,;\ \alpha_O = \alpha + 2\beta\,;\ \alpha_{C(O)} = \alpha_{C(S)} = \alpha\,;$$
$$\beta_{C(O)} = 0.8\beta\,;\ \beta_{CS} = \beta_{CC} = \beta$$

In both cases the value $\beta = -16$ kcal/mole [86] was adopted. Table 1 gives *DE* and ring strain values E_δ of the planar forms, their sum DE + E_δ, the predicted and the experimentally found form : planar (delocalized) or non-planar (localized single and double bonds).

Parameters *B* indicate a higher delocalization energy for thiophene than for furan, in agreement with experimental data, while parameters *A* lead to the opposite result. Parameters *B* lead for $C_6H_6O_2$ to a smaller delocalization energy than parameters *A*. The calculated ring strain for cyclooctatetraene of 27.5 kcal/mole agrees with the values discussed above and with the activation energy of 27 kcal/mole for the racemization of dibenz[*a*, *e*] cyclooctatraene-6,10-dicarboxylic acid.[87] Since $C_9H_9^{\ominus}$ does not have a non-planar strain-form, the planar form is favoured with more than $DE + E_\delta = -2$ kcal/mole. Our calculations indicate that the oxygen 10 π-electron heterocycle $C_6H_6O_2$ should be non-planar, and that the sulphur analogue could be planar.

---

[83] G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra", D. Van Nostrand Co., New York, 1946, p. 170.

[84] L. E. Sutton, "Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions", Chem. Soc. Spec. Publ. No. 11, 2nd Ed., London, The Chemical Society, 1958.

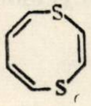
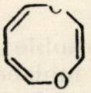
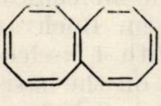
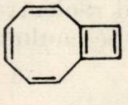
[85] R. Zahradník, C. Párkány, V. Horák and J. Koutecky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **28**, 776 (1963).

[86] A. Streitwieser Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", Wiley, New York, 1961.

[87] K. Mislow and H. D. Perlmutter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3591 (1962).

Table 1

Delocalization energy (DE) and strain energy (E_δ) in cyclic systems

Substance	Parameters	DE (in kcal/mole)	E_δ (in kcal/mole)	$DE + E_\delta$ (in kcal/mole)	Predicted form	Experimental form
	A	−27.7	+61	+33	non-planar	
	B	−58.1		+3	planar ?	
	A	−36.8	+43	+6	non-planar	non-planar [79] (2,3-benzoderiv.)
	B	*a*		*b*	non-planar	
cyclo-C_8H_8		−26.2	+27.5	+1	non-planar	non-planar
cyclo-$C_8H_8^{\ominus}$		−58.1	+27.5	−30	planar	planar [70]
cyclo-$C_8H_8^{2\ominus}$		−58.1	+27.5	−30	planar	planar [70, 73]
cyclo-$C_9H_9^{\ominus}$		−56.3	+54.5	−2	planar	planar [76]
		−92.5	+55	−37	planar	
		−54.5	+27.5	−18	planar	

a. A less negative value results.
b. A higher positive value would result.

On the other hand, cyclodecapentaene is not expected to be planar; it can either valence-tautomerize to 9,10-dihydronaphthalene, or assume a non-planar configuration. Experimental data [88] show that 9,10-dihydronaphthalene does not isomerize to cyclodecapentaene. In this connection the reversible photochemical conversion of a bridged [14]-annulene (*trans*-15,16-dimethyldihydropyrene) into a *meta*-cyclophane [89a] and the isolation of stable bridged (1,6-methano [89b] and 1,6-oxa [89c]) 1,3,5,7,9-cyclodecapentaenes can be mentioned. The bridged bicyclo[5.4.1]dodecapentaenylcarbonium ion [89d] also has 10 π-electrons.

---

[88] a. C. D. Nenițescu, M. Avram, E. Marica, M. Maxim and D. Dinu, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 481 (1959); b. J. J. Bloomfield and W. T. Quinlin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2738 (1964); c. E. E. van Tamelen and B. Pappas, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85** 3296 (1963).

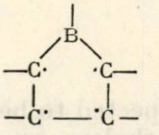
[89] a. H. B. Blattman, D. Meuche, E. Heilbronner, R. J. Molyneux and V. Boekelheide, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 130 (1965); b. E. Vogel and H. D. Roth, *Angew. Chem.*, **76**, 145 (1964); c. F. Sondheimer and A. Shani, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3168 (1964); d. W. Grimme, H. Hoffmann and E. Vogel, *Angew. Chem.*, **77**, 348 (1965).

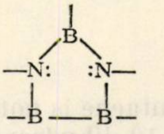
Thus pseudoaromatic rings can be converted into aromatic ones either by dielectronic reduction to a dianion (cyclobutadiene, [62] cyclooctatetraene, [72—75] and also pentalene [90]), or by dielectronic oxidation to a dication, or by fusion with another pseudoaromatic ring. The last possibility was nicely evidenced by Breslow and coworkers [91] who synthesized cyclooctatetraeno-cyclopentadienone which does not show benzenoid reactivity ; no *X*-ray data are as yet available for it. Our calculation suggests that the next lower carbonylogue, cyclooctatetraeno-cyclobutadiene, should be stable, like the related compound cyclooctatetraeno-cyclooctatetraene.

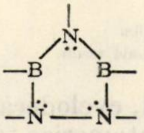
V. FRONTIER ORBITALS IN 2pπ-AROMATICS

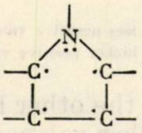
The best known closed-shell electronic systems are the noble gas atoms (spherical symmetry, p-electron octet), the aromatic molecules (planar, typical π-electron sextet) and the triple-bond diatomic molecules (linear, π-electron quartet). With the availability of d-orbitals for chemical bonding from argon onwards, and with Yb-type atoms in triple-bond molecules, the energy gap between the lowest free atomic or molecular orbital and the highest occupied atomic or molecular orbital can be varied. However, wide possibilities of variation exist only in aromatic molecules.

We shall discuss two systems with boron and nitrogen. Bochvar and Bagaturyants [92] described as aromatic, compound III with 4 π-electrons and as non-aromatic, compound IV with 6 π-electrons, on the basis of LCAO-MO calculations, because III has apparently a closed π-electron shell in the Hückel sense, (its MO's whose energies are below the coulomb integral of nitrogen, are completely filled) and has a higher delocalization energy per π-electron. Because these conclusions are in open conflict with the Hückel rule and with the structural definition of aromaticity, we investigated these systems, [93] together with systems II (unknown) and V (pyrrole). In order to be able to compare the results with those of the authors cited above, the calculations were made by the HMO method including overlap, and using the following parameters proposed by Bochvar


II


III


IV


V

---

[90] a. T. J. Katz and M. Rosenberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 865 (1964) ; b. *ibid.*, **85**, 2030 (1963).

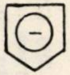
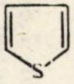
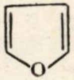
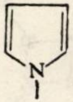
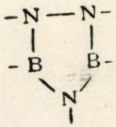
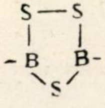
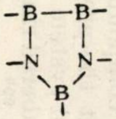
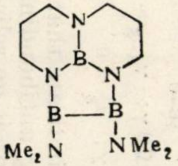
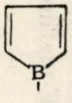
[91] R. Breslow, W. Vitale and K. Wendel, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 365.

[92] D. A. Bochvar and A. A. Bagaturyants, *Izv. Akad. Nauk, Otdel. khim. Nauk*, **1963**, 785.

[93] A. T. Balaban and Z. Simon, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 99 (1964).

Table 2

Molecular orbital data for five-membered heterocycles (in eV)

				 V	 IV	 VIII	 III	 IX	 II
ε_5	+6.80	+6.80	+6.95	+6.95	+6.88	+6.90	+7.77	+9.41	+6.95
ε_4	+6.80	+6.80	+3.77	+4.55	+4.68	+4.10	+6.46	+5.60	+5.94
ε_3 a)							+0.71	+2.21	+0.17
	−1.35	−1.35	−1.56	−1.56	−1.92	+0.25			
ε_2	−1.35	−1.35	−2.64	−2.84	−2.84	−0.92	−2.73	−1.87	−1.56
ε_1	−3.35	−3.35	b)	−3.84	−3.84	−3.05	−3.54	−1.87	−3.10
DE/n	−2.02	−2.02	—	−2.75	−2.87	−1.24	−3.13	−2.68	−2.33
$\alpha_X - \varepsilon_{HO}$ c)	+1.35	+1.35	−2.36	+0.34	−0.38	−0.25	+0.42	+0.43	—
$\varepsilon_{LE} - \alpha_X$ c)	—	—	—	—	+2.38	+1.80	−1.59	−0.09	−2.13
K	−100	−1	−3	−26	−22	—	—	—	—

a) Full line in ε_3: frontier between the occupied and the empty MO's.

b) For HMO with $S_O = 0{,}25$, $\varepsilon = -2.5\ y/(1-0{,}25\ y)$: for the lowest molecular orbital in furan $0.25\ y > 1$.

c) ε_{HO} and ε_{LE} are the energies of the highest occupied and the lowest empty orbital which contain also the heteroatom.

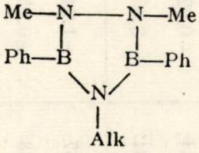
and Bagaturyants, [92] Streitwieser [86] and Dewar and Rogers [94] (it is clear, however, that for boron-containing heterocycles, only SCF-methods would lead to reliable values [95]) :

$$S = 0.25;\quad \gamma = -2.5\ \mathrm{eV};\quad \gamma_{C\underline{\cdots}C} = 1.0\,\gamma;\quad \gamma_{C-C} = 0.9\,\gamma;\quad \gamma_{C=C} = 1.1\,\gamma;$$

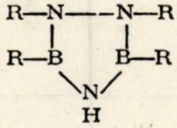
$$\gamma_{C-N} = 0.8\,\gamma;\quad \gamma_{C-O} = 0.8\,\gamma;\quad \gamma_{C-B} = 0.7\,\gamma;\quad \gamma_{B-S} = 0.9\,\gamma;\quad \gamma_{S-S} = 0.9\gamma;$$

$$\gamma_{B-N} = 0.92\gamma;\quad \alpha_B = -0.92\gamma;\ \alpha_N = +0.92\gamma;\alpha_O = +2\gamma;\quad \alpha_S = 0$$

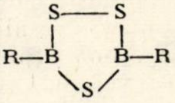
The results of our calculation given in table 2 indicate that the non-Hückel compounds II and III possess a low-lying antibonding vacant orbital and that the delocalization energy per electron is no reliable guide for stability. As a confirmation, the recent preparation of compounds VI, [96] VII [97] and VIII [98], all derived from IV was reported, but the preparation of III has not succeeded. It seems [99a] that only a related system IX with extra amino groups is able of existence. A stable four-membered ring system X, the next lower bora-homologue of III, was reported. [99b]



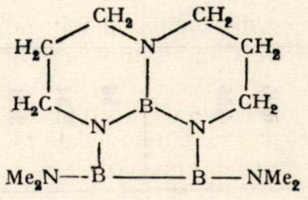
VI



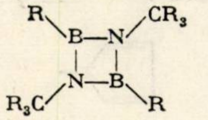
VII



VIII



IX



X

VI. RELATIVE POSITIONS OF HETEROATOMS

Compounds like diazete (3,4-diazacyclobutene) or 7,8-diaza-1,3,5-cyclooctatriene, with adjacent X-type orbitals were stated by Volpin [24] to be non-aromatic, even though they satisfy the Hückel rule, because they do not have a sufficient number of bonding orbitals to accomodate the π-electrons. An inspection of the VB bond orders (indicated in the formulae below by the three consecutive numbers near the bonds, referring respectively to non-excited, singly, and doubly-excited structures, with 0, 1 or 2 pairs of opposite charges) shows that in rings with adjacent

---

[94] M. J. S. Dewar and H. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 395 (1962).

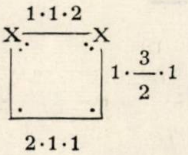
[95] M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher and B. P. Robinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5698 (1964); A. H. L. Chung and M. J. S. Dewar, *J. Chem. Phys.*, **42**, 756 (1965); M. J. S. Dewar, *Rev. Modern Phys.*, **35**, 586 (1963); M. J. S. Dewar and G. J. Gleicher, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 685, 692 (1965).

[96] H. Nöth and W. Regnert, *Z. Naturforsch.*, **18 b**, 1138 (1963).

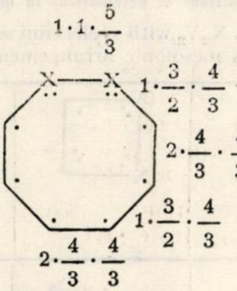
[97] K. Niedenzu, P. Fritz and H. Jenne, *Angew. Chem.*, **76**, 535 (1964).

[98] M. Schmidt and W. Siebert, *Angew. Chem.*, **76**, 687 (1964).

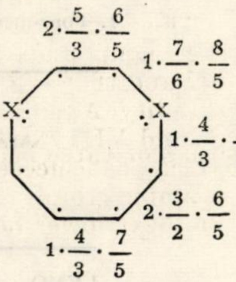
[99] a. H. Nöth and G. Abeler, *Angew. Chem.*, **77**, 506 (1965); b. J. Casanova Jr., H. R. Kiefer, D. Kuwada and A. H. Boulton, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 703.



XI



XII



I

X-type atoms (XI or XII) the bond order between these atoms is greater than 1 only in doubly excited structures, while in compounds like I, which do not have adjacent X-type heteroatoms, bond orders higher than 1 appear in singly excited structures. The difference is, however, only slight.

In order to have more insight into the importance of relative positions of X, Y and Z atoms in aromatic monocyclic compounds, including mesoionic ones, a simple HMO method without overlap was applied to the following systems listed in table 3 (Y-type atoms are not explicitely shown, and mesoionic compounds are marked with an asterisk in table 3).

All exchange integrals were taken equal to β, and coulomb integrals $\alpha_Y = \alpha$, $\alpha_X = \alpha + \beta$, $\alpha_Z = \alpha - \beta$. The results of these calculations[100] show that mesoionic arrangements always have a smaller π-electron binding energy than non-mesoionic ones; moreover, the even-membered mesoionic systems X_2Y_{4n-2} (XIII, XVIII and XIX) always have a filled non-bonding orbital, therefore such systems are pseudoaromatic. From the non-mesoionic (normal) arrangements, those with adjacent X-type atoms (e.g. XII, XV) always have lower π-electron binding energy than the normal ones without adjacent X-type atoms (I and XIV, respectively).

These simple calculations explain why only one of the two possible five-membered mesoionic arrangements gives rise to stable compounds (namely XVI without adjacent X-type atoms) and why several synthetic approaches towards X_2Y_6 compounds with adjacent X-type atoms (XII) failed.[80-82] While contradicting Volpin's conclusion that there should not be enough bonding levels for the available π-electrons, these calculations show that four-membered compounds X_2Y_2 with adjacent X-type atoms (XI) are expected to possess a low delocalization energy. Besides compounds with X = S [59-61] where d-orbital participation is probable, and the cyclobutadiene dianion [62] there are no known representatives of this system with 2pπ X-type atoms like O or NR.

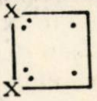
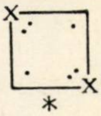
---

[100] Z. Simon and A. T. Balaban, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 555 (1964).

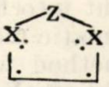
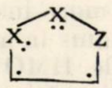
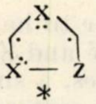
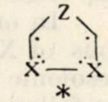
Table 3

Stability and relative positions of heteroatoms in monocyclic systems

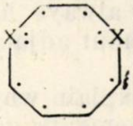
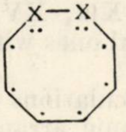
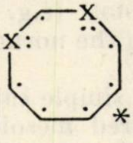
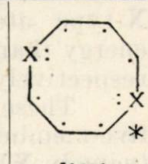
1. Four-membered rings X_2Y_2 with π-electron sextet (an asterisk indicates mesoionic arrangements)

Arrangement	 XI	 XIII
LEMO HOMO	$\alpha-1.618\beta$ $\alpha+0.382\beta$	$\alpha-1.561\beta$ $\alpha+0.000\beta$
π-Electron energy π-Electron binding energy	$6\alpha+7.236\beta$ 3.236β	$6\alpha+7.122\beta$ 3.122β

2. Five-membered rings X_2Y_2Z with π-electron sextet

Arrangement	 XIV	 XV	 XVI	 XVII
LEMO HOMO	$\alpha-1.414\beta$ $\alpha+0.471\beta$	$\alpha-1.171\beta$ $\alpha+0.690\beta$	$\alpha-1.186\beta$ $\alpha+0.395\beta$	$\alpha-1.000\beta$ $\alpha+0.572\beta$
π-Electron energy π-Electron binding energy	$6\alpha+8.456\beta$ 4.456β	$6\alpha+8.340\beta$ 4.340β	$6\alpha+8.302\beta$ 4.302β	$6\alpha+8.172\beta$ 4.172β

3. Eight-membered rings X_2Y_6 with π-electron decet

Arrangement	 I	 XII	 XVIII	 XIX
LEMO HOMO	$\alpha-1.095\beta$ $\alpha+0.209\beta$	$\alpha-1.000\beta$ $\alpha+0.174\beta$	$\alpha-1.133\beta$ $\alpha+0.000\beta$	$\alpha-1.000\beta$ $\alpha+0.000\beta$
π-Electron energy π-Electron binding energy	$10\alpha+12.522\beta$ 8.522β	$10\alpha+12.484\beta$ 8.484β	$10\alpha+12.466\beta$ 8.466β	$10\alpha+12.456\beta$ 8.456β

VII. PROSPECTS FOR NEW 2pπ-AROMATIC SYSTEMS

In summing up, from the arrangements resulted as solutions of the system (1) for monocyclic 2pπ-aromatic systems, the screening must eliminate arrangements with $m < 3n + 1$ and mesoionic compounds X_2Y_{4n-2}; all other solutions fall in the structural definition of aromaticity, though electronegativity, steric strain, frontier orbitals and the relative position of heteroatoms have a pronunced effect on the stability.

The utility of the systematics discussed here lies in the possibility (*i*) to predict unknown monocyclic aromatic systems, selecting from them the expectedly more stable ones, and (*ii*) to account for some of the characteristics of known aromatic systems.

To begin with the last item, the idea of X, Y and Z atom types in aromatic systems, (cf. also [101, 102]) is closely related to the classification of aromatic compounds into π-excessive, π-equivalent and π-deficient, [103,104] which can be used as a backbone of the description of heterocyclic chemistry. A more quantitative appreciation of this nucleophilic or electrophilic character of an aromatic monocyclic system is given by the overall aromaticity (electronegativity) constant *K* which accounts for many specific reactions (for examples cf. [31] and reviews on general and specific topics [10, 23, 24, 54, 101, 103, 105-110]).

As an example of a simple rationalization in terms of the above systematization, it can be mentioned that Spinner [111] advocated on the basis of spectral evidence (e.g. the presence of an infrared band at 1640 cm^{-1}) that pyridones are protonated at the nitrogen atom. Should this have been so, aromatic character would have been lost because the $-\overset{\oplus}{N}H_2-$ group with sp^3 hybridization is not an aromatic atom type. On the other hand, O-protonation does not affect the aromatic character; thus it is

---

[101] W. Baker, in "Perspectives in Organic Chemistry" (editor A. Todd), Interscience, New York, 1956.

[102] R. Mayer, *Angew. Chem.*, **69**, 481 (1957).

[103] A. Albert, "Heterocyclic Chemistry. An Introduction" Essential Books, Fair Lawn, N. J., 1959.

[104] A. G. Anderson Jr., W. F. Harrison and R. G. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3448 (1963); L. L. Replogle, *ibid.*, **86**, 3137 (1964); L. L. Replogle, K. Katsumoto and T. C. Morrill, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 1877.

[105] C. A. Coulson, in "Theoretical Organic Chemistry", Chem. Soc. Spec. Publ. No. 12, The Chemical Society, 1958, p. 85; *Proc. Chem. Soc.*, **1958**, 133.

[106] K. Hafner, *Angew. Chem.*, **75**, 1041 (1963); *Liebigs Ann. Chem.*, **661**, 52 (1963).

[107] a. R. H. Martin, *Ind. Chem. Belge*, **1960**, 1305; b. K. H. Wünsch, *Wiss. Z. d. Ernst-Moritz-Arndt Univ. Greifswald*, **12**, 239, 253 (1963); c. A. Courtin, *Chimia*, **19**, 407 (1965).

[108] a. W. Baker, *Chem. Brit.*, **1965**, 191, 250; b. W. Baker and J. F. Mc Omie "Progress in Organic Chemistry" (editor J. W. Cook), vol. 3, p. 44 (1955).

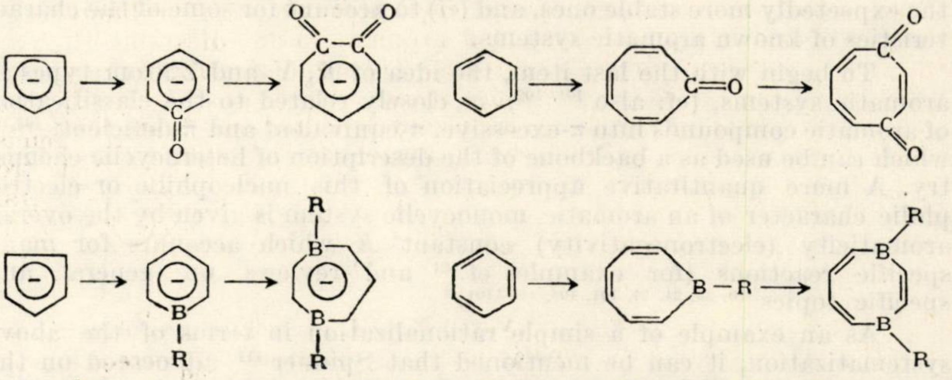
[109] T. Nozoe, "Progress in Organic Chemistry" (editor J. W. Cook), vol. 5, p. 132 (1961); E. D. Bergman, *ibid.*, vol. 3, p. 81 (1955).

[110] a. P. L. Pauson, *Chem. Revs.*, **55**, 9 (1955); b. A. W. Johnson, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1331.

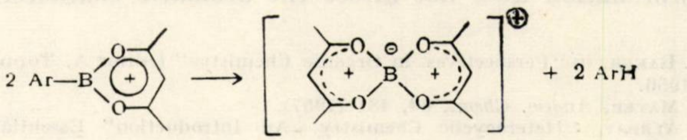
[111] E. Spinner, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1226.

gratifying that Katritzky [112] established first by NMR spectroscopy that pyridones are protonated at the oxygen and that the 1640 cm^{-1} band is due to a skeletal vibration mode of the pyridinium ion (cf. [113] for the IR spectra of analogous pyrylium ions).

Aromatic boron heterocycles [114] seem to offer great promise for the future. Monocyclic borepines are not yet known, nor the borabenzene anion. Since the carbonyl group or the —BR— group are both of Z-type, and since the introduction of a Z-type atom does not affect the number of π-electrons (it only increases the aromaticity constant K and the ring size), carbonylogous or borologous series can be formed such as cyclopentadienide — phenolate — tropolonate etc. :



In our laboratory we synthesized the first 1,3,2-dioxaborinium (boroxaropyrylium) cations (XX). [115] The high aromaticity constant of this system with tricoordinated boron atom, $K = +122$, makes it unstable relatively to structure XXI with tetracoordinated boron; we observed fission of aryl-boron bonds [115–116].



XX XXI

Boroxaropyrones and borazaropyrones, as well as their benzoderivates,

---

[112] a. A. R. Katritzky and R. E. Reavill, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3825 and previous papers; b. A. R. Katritzky and A. Y. Jones, *Chem. and Ind.*, **1961**, 722; c. A. R. Katritzky, *ibid.*, **1965**, 331.

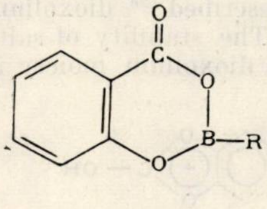
[113] A. T. Balaban, G. D. Mateescu and M. Elian, *Tetrahedron*, **18**, 1083 (1962).

[114] a. P. M. Maitlis, *Chem. Rev.*, **62**, 223 (1962); b. M. J. S. Dewar, in "Progress in Boron Chemistry" (H. Steinberg and A. L. Mc Closkey, editors), vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1964, p. 235; c. R. Köster, *ibid.*, p. 289; d. K. Niedenzu and J. W. Dawson, "Boron-Nitrogen Compounds", Springer Verlag, Berlin, 1965, p. 85, 142.

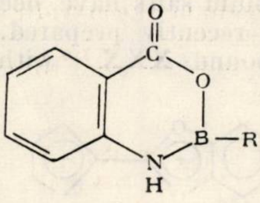
[115] A. T. Balaban, A. Barabas and A. Arsene, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 2721; A. T. Balaban, A. Arsene, I. Bally, A. Barabaş, M. Paraschiv and E. Romaş, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3917.

[116] A. Barabas, C. Măntescu, D. Duţă and A. T. Balaban, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3925.

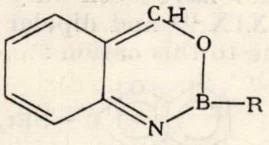
(XXII, XXIII) should be more stable. The synthesis of these systems was attempted but so far without succes.[117]



XXII



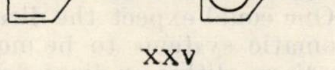
XXIII



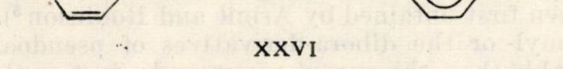
XXIV

Though they also have high aromaticity constants, azapyrylium[118] and diazapyrylium[119a] monocations, and azoniapyridine dications[119b] have also been recently prepared. Azapyrones and benzoderivatives have smaller aromaticity constants and are more stable.[120]

Related to the known, stable diazocyclopentadiene[121] are the tetraazaderivative[122] and the phosphorus analogue.[123] It should be possible



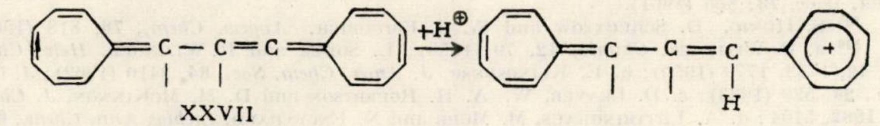
XXV



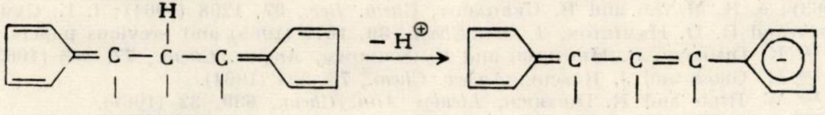
XXVI

to prepare the related ketenes XXV and XXVI, especially if intermolecular acylation of the reactive aromatic nucleus is sterically hindered, e.g. by t-butyl groups.

The parallelism between cyclopentadienide anions and tropylium cations should lead to highly basic hydrocarbons XXVII just as it leads



XXVII



XXVIII

---

[117] A. T. Balaban, C. N. Rențea, and M. Băcescu-Roman, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 863 (1965).

[118] S. Hünig and K. Hübner, *Chem. Ber.*, **95**, 937 (1962).

[119] a. R. Schmidt, *Chem. Ber.*, **98**, 334 (1965); b. T. J. Curphey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2063 (1965).

[120] a. H. G. Garg, *J. Org. Chem.*, **27**, 3683 (1962); b. F. Eiden and B. S. Nagar, *Naturwiss*, **50**, 403 (1963); c. J. C. Sheehan and G. D. Daves Jr., *J. Org. Chem.*, **29**, 3599 (1964); d. Z. Ecsery and I. Kosa, *Chem. Ber.*, **97**, 302 (1964).

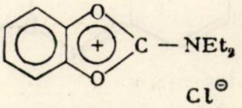
[121] a. W. von E. Doering and C. H. De Puy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5955 (1953); b. K. Hafner and K. Wagner, *Angew. Chem.*, **75**, 1104 (1963).

[122] J. A. Horwitz and V. A. Grakauskas, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 926 (1958).

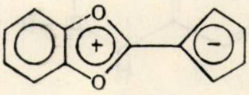
[123] F. Ramirez and S. Levy, *J. Org. Chem.*, **21**, 488, 1333 (1956); *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 67, 6167 (1957).

to highly acid cyclopentadienic hydrocarbons XXVIII [27, 124] or to radical-cations.[125]

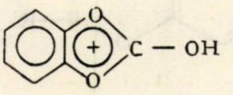
Though 1,2- and 1,3-dithiolium salts have been described[126] dioxolium salts have been only very recently prepared.[127] The stability of salts XXIX[128] and dipolar compounds XXX[129] with the dioxolium moiety is due to this cation :



XXIX



XXX



XXXI

The reversible protonation of *o*-phenylene carbonate gives rise to a characteristic hypsochromic shift of the band with four vibrational peaks (258 sh, 262, *267.5* *, 273.5 mμ in cyclohexane; 258 sh, *263* *, 269 mμ in 64% HClO$_4$; 257, *261.5* *, 267.5 mμ in 100% sulphuric acid), showing the existence of a hydroxy-benzodioxolium cation XXXI.[130]

In the cata-condensed polycyclic series, the atom-type idea was applied by Mayer [102, 131] to azulene leading to a group of O-, S- and N-analogues of azulene (pseudoazulenes,[132] the first representatives of which had been first obtained by Armit and Robinson[5]). One could expect the dicarbonyl- or the dibora-derivatives of pseudoaromatic systems to be more stable than the parent compounds, just as the dioxa, dithia or diaza-derivatives, because they are analogous to the dication and dianion, respectively. Cyclobutenequinone[133] and derivatives,[134] diketopentalene[135] and diazapentalene derivatives [136] are indeed known to be much more stable than the pseudoaromatic systems themselves (cyclobutadiene [88a], [137] cyclopentadienone, [138] the cyclopentadienylium cation, [139] the cycloheptatrienide anion [140] and radical, [141] the cyclopropenide anion, [142] pentalene [143] and the arene dianions [144]).

---

* Main peak in italics

[124] R. Kuhn, H. Fischer, F. A. Neugebauer and H. Fischer, *Liebigs Ann. Chem.*, **654**, 64 (1962); R. Kuhn, *Angew. Chem.*, **74**, 721 (1962); **75**, 174 (1963); C. Jutz and H. Amschler, *ibid.*, **73**, 806 (1961).

[125] S. Hünig, D. Scheutzow and W. J. Friedrich, *Angew. Chem.*, **76**, 818 (1964).

[126] a. R. Wizinger, *Chimia*, **12**, 79 (1958); L. Soder and R. Wizinger, *Helv. Chim. Acta*, **42**, 1733, 1779 (1959); b. E. Klingsberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3410 (1962); *J. Org. Chem.*, **28**, 529 (1963); c. D. Leaver, W. A. H. Robertson and D. M. McKinnon, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 5104; d. A. Lüttringhaus, M. Mohr and N. Engelhard, *Liebigs Ann. Chem.*, **661**, 85 (1963); e. R. Mayer and B. Gebhardt, *Chem. Ber.*, **97**, 1298 (1964); f. E. Campaigne, T. Bosin and R. D. Hamilton, *J. Org. Chem.*, **30**, 1677 (1965) and previous papers.

[127] K. Dimroth, P. Heinrich and K. Schromm, *Angew. Chem.*, **77**, 863 (1965).

[128] H. Gross and J. Rusche, *Angew. Chem.*, **76**, 534 (1964).

[129] W. Ried and R. Dietrich, *Liebigs Ann. Chem.*, **639**, 32 (1961).

[130] A. T. Balaban, unpublished results.

[131] a. R. Mayer and U. Weise, *Naturwiss.*, **45**, 312 (1958); b. R. Mayer, J. Franke, V. Horák, I. Hanker and R. Zahradník, *Tetrahedron Letters*, **1961**, No. 9, 289.

[132] a. G. V. Boyd, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1978; **1959**, 55; *Tetrahedron Letters*, **1965**, 1421; b. M. Los, J. P. Saxena and W. H. Stafford, *Proc. Chem. Soc.*, **1957**, 352; c. M. Los and W. H. Stafford, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1680; d. W. Treibs and G. Kempter, *Chem. Ber.*, **92**, 601 (1959); e. W. Treibs and W. Schroth, *Liebigs Ann. Chem.* **642**, 82 (1961); f. A. G. Anderson *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1255 (1959); **85**, 3448 (1963); g. J. Harley-Mason and C. R. Harrison, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4872; h.C. B. Reese, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3979 (1962); i. R. Borsdorf, *Z. Chem.*, **5**, 187 (1965) and previous papers.

[133] E. J. Smutney and J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3420 (1955).

[134] a. M. P. Cava and D. R. Napier, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 3606 (1957); b. A. T. Blomquist, and Y. C. Meinwald, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 5317 (1957).

[135] K. Brand *et al.*, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **69**, 2504, 2514 (1936); **72**, 2168, 2175 (1939); *Chem. Ber.*, **81**, 382, 387 (1948).

VIII. ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA OF SOME MONOCYCLIC AROMATICS

2,5-Diaryl-furans, -oxazoles and -oxadiazoles can be formally derived from *p*-terphenyl by replacement of X- and Y-type atoms. All these four classes of compounds are widely used as scientillator solutes. In connection with the new synthesis of 2,5-diaryloxazoles developed by E. Ciorănescu, A. T. Balaban and coworkers [145] we studied [146] by a simple HMO method without overlap the longest-wavelength absorption band of the first three systems and of several derivatives, with Streitwieser parameters, [86] finding a hypsochronic shift in the above sequence, parallelling a decrease in the aromaticity constant K (which, however, cannot take into account the phenyl substitution).

A detailed study of the experimental half-wave reduction potential,[147] electronic absorption [148] and charge transfer [149] spectra of pyrylium salts, and of the theoretically calculated energy levels [150-152] was undertaken. We used a modified HMO method after Goodman and Shull, [153] which

---

[136] M. Brufani, W. Fedeli, G. Giacomello and A. Vaciago, *Chem. Ber.*, **96**, 1840 (1963); T. W. G. Solomons, F. W. Fowler and J. Calderazzo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 528 (1965).

[137] M. P. Cava and M. J. Mitchell "Cyclobutadiene and Related Systems" (under press); L. Watts, J. D. Fitzpatrick and R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3253 (1965).

[138] C. H. De Puy *et al.*, *J. Org. Chem.*, **29**, 3503, 3508 (1964); M. O. Ogliaruso, M. G. Romanelli and E. I. Becker, *Chem. Rev.*, **65**, 21 (1965).

[139] a. L. de Vries, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5242 (1960); b. H. Volz, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1965; c. S. Winstein and M. Battiste, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5444 (1960); d. R. Breslow, R. Hill and E. Wasserman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5349 (1964).

[140] H. J. Dauben Jr. and M. R. Rifi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3042 (1963); W. E. Doering and P. P. Gaspar, *ibid.*, 3043.

[141] M. A. Battiste, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3781 (1962).

[142] R. Breslow and M. Battiste, *Chem and Ind.*, **1958**, 1143.

[143] E. Le Goff, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3975 (1962).

[144] J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 655 (1965).

[145] A. T. Balaban, L. Bîrlădeanu, I. Bally, P. T. Frangopol, M. Mocanu and Z. Simon, *Tetrahedron*, **19**, 2199 (1963) and previous papers in the series.

[146] Z. Simon and A. T. Balaban, *Rev. Chim. Acad. R. P. Roumaine*, **8**, 199 (1963).

[147] a. E. Gîrd and A. T. Balaban, *J. Electronal. Chem.*, **4**, 48 (1962); b. A. T. Balaban, C. Bratu and C. N. Rențea, *Tetrahedron*, **20**, 119 (1964).

[148] a. A. T. Balaban, V. E. Sahini and E. Keplinger, *Tetrahedron*, **9**, 163 (1960); b. A. T. Balaban and C. D. Nenițescu. *Izv. Akad. Nauk, Otdel. khim. Nauk*, **1960**, 2064; c. A. T. Balaban, M. Gavăt, P. T. Frangopol, M. Mocanu and C. D. Nenițescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 79 (1964); d. Cf. also G. V. Boyd, *Tetrahedron*, **21**, 1267 (1965).

[149] A. T. Balaban, M. Mocanu and Z. Simon, *Tetrahedron*, **20**, 119 (1964).

[150] Z. Simon and C. Volanschi, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **8**, 64 (1960).

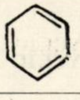
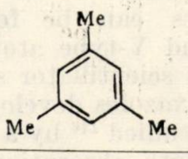
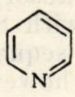
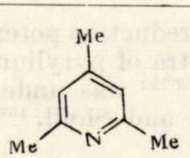
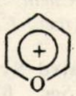
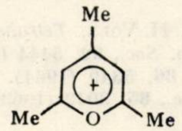
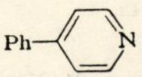
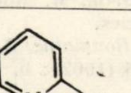
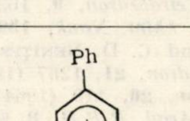
[151] Z. Simon, *Optika i Spektroskopiya*, **12**, 22 (1962).

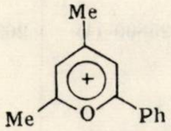
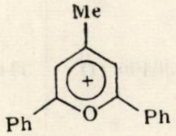
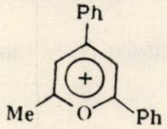
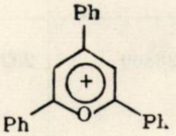
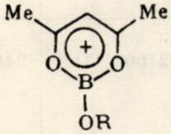
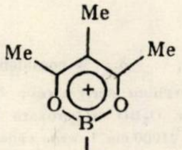
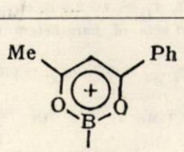
[152] Z. Simon and A. T. Balaban, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 339 (1964).

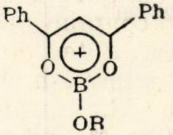
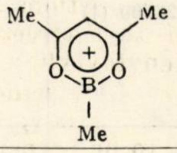
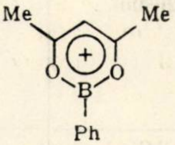
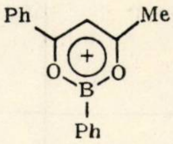
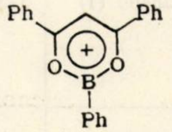
[153] L. Goodman and H. Shull, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1138 (1954); **27**, 1388 (1957).

Table 4

Calculation of spectral transition energies

No.	Compounds	Calc. GS (cm^{-1})	Exp. (cm^{-1})	Calc. HMO (cm^{-1}) a	b
1			39700 (I) 50200 (II) 56700 (II,I)		
2		38800 (I) 48500 (II) 54300 (I, II)	37700 (I) 46500 (II)		
3		39500 (I) 50200 (II) 56600 (II) 57000 (I)	40000 (I) 50700 (II)		
4		38400 (I) 48500 (II) 54300 (II) 54100 (I)	37400 (I) 46300 (II)		
5		36100 (I) 46000 (II) 55300 (II) 58900 (I)	37000 (I) 45600 (II)		
6		34200 (I) 44500 (II) 52000 (II) 52800 (I)	35100 (I) 43500 (II)	36900 (I)	
7		36800 (I) 38400 (II)	39200		
8		36100 40100	36200 41500		
9		30200 (II) 33800 (I)	30600 (II) 32800 (I)	31200 (I)	

No.	Compounds	Calc. GS (cm^{-1})	Exp. (cm^{-1})	Calc. HMO (cm^{-1})	
				a	b
10		27600 (≈I) 37500 (≈II) 41800 44500	29000 40600 44000	29400	
11		23600 (I) 32900 (II) 34200 (II)	25500 (I) 32800 (II) 36000 (II)	23800 (I)	
12		25800 (≈I) 26800 31500 36600	26700 30400 39400	26300	
13		23000 (I) 26000 (II) 33200 (II) 40000 (II) 43400 (I)	24600 (I) 31600 (II) 36000		
14				36400 (I)	37300 (I)
15		31500 (I) 44900 (II)		31500 (I)	32400 (I)
16		26800 29400		29100 (I)	29200 (I)

No.	Compounds	Calc. GS (cm^{-1})	Exp. (cm^{-1})	Calc. HMO (cm^{-1})	
				a	b
17		21300 (I) 28600 (II) 38500 (II) 39400 (I)		25800 (I)	26200 (I)
18		41000 (I) 53800 (II)		36400 (I)	37400 (I)
19		31300 (I) 33900 (II) 37400 (I) 39400 (II)		35900 (I)	36200 (I)
20		29700 32100 32000 34500 35200		28800	29200
21		21100 (I) 27100 (I) 28600 (II) 31400 (II) 35000 (II)	25600 26900	24600 (I)	24800 (I)

In calculations by the Goodman-Shull method a high inductive effect $\delta_{C(X)} = \frac{1}{3}\delta_X$ is considered and all exchange integrals are taken equal (β). We used $\delta_O = +2$, $\delta_{C(O)} = +0.7$ for pyrylium derivatives; $\delta_B = -0.1$, $\delta_O = +1.5$, $\delta_{C(O)} = +0.5$ for the boroxaro derivative group O_2BC; and for O_2BO in boroxaro derivatives, $\delta_B = +0.4$, $\delta_O = +1.5$, $\delta_{C(O)} = +0.5$, $\delta_{CH_3} = +3.75$. For I transitions $\beta_I = -24000\ cm^{-1}$ was chosen, for II transitions, $\beta_{II} = -26600\ cm^{-1}$; if the symmetry is lower than C_2, $\beta = -25\,300\ cm^{-1}$.

For the HMO method we chose $\beta_{cycle} = \beta$, $\beta_{C-C} = 0.9\ \beta$, $\beta_{C-Me} = 0.7\ \beta$, $\alpha_O = \alpha + 2.5\ \beta$, $\alpha_{Me} = \alpha + 2\beta$, for pyrylium derivatives. For boroxaro derivatives after Streitwieser and Bochvar two sets of parameters were used;

a) $\delta_B = -1{,}5$, $\delta_O = +2$, $\delta_{Me} = +2$, $\eta_{BC} = 0.9$, $\eta_{BO} = 0.6$, $\eta_{CO} = 0.8$, $\eta_{CMe} = 0.7$, $\eta_{CC} = 0.9$

b) $\delta_B = -0.9$, $\delta_O = +2$, $\delta_{Me} = +2$, $\eta_{BC} = 0.7$, $\eta_{BO} = 0.8$, $\eta_{CO} = 0.8$, $\eta_{CMe} = 0.7$, $\eta_{CC} = 0.9$.

We chose $\beta = -25000\ cm^{-1}$ for the HMO method.

I – means polarisation perpendicular to the longitudinal axis ($\perp$). II – parallel to the longitudinal axis ($\parallel$).

takes into account electronic repulsions by means of empirical parameters β for transitions of symmetry B and A (for molecules with C_{2v} symmetry). Configurational interactions and β values take benzene as standard: $\beta_A = -3.30$ eV, $\beta_B = -2.98$ eV, and for molecules without a binary symmetry axis, an average $\beta = -3.14$ eV is taken. Configurational interaction between non-adjacent rings is neglected. Table 4 contains calculated transition energies (excluding transitions with weak calculated intensity), and their polarization relatively to the C_2 axis passing through the heteroatom. The table also contains calculated results by the simple HMO method without overlap with Streitwieser parameters, [86] and includes results for boroxaropyrylium salts too. It may be seen that the experimental results are in good agreement with theoretical predictions by both methods. The predicted symmetry for the first transition agrees by the two methods in all cases except the 2,6-dimethyl-4-phenylpyrylium cation, where the Goodman-Shull method indicates a reversal of the band order, the first band being polarized parallel to the symmetry axis (*p*-band in Clar's notation [41]) while the HMO method predicts it to be perpendicular (α-band [41]) as in all other cases. This difference between the two methods is due to the large inductive parameters used in the Goodman-Shull method. [153] Experimental data with *p*-substituted phenyl groups confirmed the general agreement between theory and experiment, and evidenced that in the UV spectrum of 2,6-dimethyl-4-arylpyrylium salts the absorption bands are reversed, [152] as required by the Goodman-Shull method.

A comparison between experimental and theoretical data for the half-wave reduction potential $E(^1/_2)$ and charge-transfer band ν_{CT} of pyrylium iodides was shown. [149] A better agreement between experimental and calculated ν_{CT} may be obtained with a FEMO method. [154]

IX. d-ORBITALS AND HETEROMORPHIC AROMATICITY

In the last ten years, beginning with the suggestion of Craig and Paddock that phosphonitrilic halides are aromatic, [9] many new cyclic conjugated systems were discovered, containing dicovalent halogen (five-membered cations, [155] and dibenzoderivatives [156]), tricoordinated tetracovalent sulphur (the six-membered thiabenzene discovered by Price [157, 158]), tetracoordinated pentacovalent phosphorus (as in the six-membered phosphonitrilic halides [159, 160] phosphabenzenes discovered by

---

[154] H. Kuhn, private communication.

[155] T. J. Katz, J. R. Hall and W. C. Neikam, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3199 (1962).

[156] D. Lloyd and R. H. McDougall, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4136; F. M. Beringer, L. Kravetz and G. B. Topliss, *J. Org. Chem.*, **30**, 1141 (1965).

[157] a. G. Suld and C. C. Price, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1770 (1961); b. *ibid.*, **84**, 2090, 2094 (1962).

[158] C. C. Price, M. Hori, T. Parasaran and M. Polk, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2278 (1963).

[159] I. Haiduc, „Introducere în chimia ciclurilor anorganice'', Ed. Acad. Bucureşti, 1960.

[160] a. N. L. Paddock and H. T. Searle, "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry" (H. J. Emeleus and A. G. Sharpe, editors) vol. 1, Academic Press, New York

Märkl[161], and other heterocyclic phosphorus compounds[162, 163]), tricoordinated[162, 164], pentacoordinated[165, 166] and hexacoordinated[167] phosphorus 5 -and 6-membered heterocycles, as well as other elements from the third period.[168] Of these, tricoordinated sulphur and tetracoordinated phosphorus are the most interesting. The $p\pi - d\pi$ bonding in these systems was subject to controversy between Craig[9, 169] and Dewar.[170] The former supposed that tangential d_{xz} orbitals give continuous conjugation, the latter that different orbitals d_{xz} and d_{yz} are involved so that three-centre π-bonds are formed, the conjugation being broken at the 3d atoms. A third hypothesis, of cumulated bonds, was advocated by Shustorovich[171] (the conjugative ability of 3d-orbitals was much discussed[172-174]). The existing experimental data do not allow a choice between these views; this will be possible when more effort for synthesizing new such compounds leads to the accumulation of new experimental data, or when ring current is definitely observed or not in such systems. It seems that a bond of the type discussed by Craig ($p\pi - d_{xz} - p'\pi$) is favoured for large valency angles (close to 180°) and a bond of the type discussed by Dewar ($p\pi - d_{xz},\ d_{yz} - p'\pi$) by small valency angles (close to 90°).

Developing ideas expressed by Craig[9] and by Heilbronner,[175] Mason argued[176] that if Craig's views are correct, then four classes of aromaticity would be possible: (*i*) $2p\pi$ (homomorphous)[9, 10] aromaticity with Hückel aromatic and anti-Hückel pseudoaromatic systems; (*ii*) the Möbius strip analogue, consisting in the change of sign of one resonance integral, which corresponds to the introduction into the polyenic chain of a 3d-atom; in the frame of the atom types discussed above we propose for such 3d-atom types $-\underset{\cdot}{\bar{S}}R-$ or $-\underset{\cdot}{\bar{P}}R_2-$ the symbol W; anti-Hückel compounds (with

---

1959, p. 348; b. I. A. Gribova and U. Van-Yuan, *Usp. Khim*, **30**, 1 (1961); c. C. D. Schmulbach, "Progress in Inorganic Chemistry" (F. A. Cotton, editor), vol. 4, Interscience, New York, 1962, p. 275; d. R. A. Shaw, B. W. Fitzsimmons and B. C. Smith, *Chem. Rev.*, **62**, 247 (1962); e. N. L. Paddock, *Quart. Rev.*, **18**, 168 (1964).

[161] G. Märkl, *Angew. Chem.*, **75**, 168, 669, 1121 (1963).

[162] M. J. S. Dewar and V. P. Kubba, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5685 (1960).

[163] L. D. Freedman, G. O. Doak and J. R. Edmisten; *J. Org. Chem.*, **26**, 284 (1961).

[164] M. Häring, *Helv. Chim. Acta*, **43**, 1826 (1960).

[165] J. B. Hendrickson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 2018 (1961).

[166] F. Ramirez, O. P. Madan and S. R. Heller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 731 (1965).

[167] A. G. Pinkus, S. Y. Ma and H. C. Custard Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3917 (1961).

[168] a. F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, L. V. Matternas and D. S. Lehman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5099 (1960); b. E. H. Braye, W. Hübel and I. Caplier, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4406 (1961); c. J. B. Hendrickson, R. E. Spenger and J. J. Sims, *Tetrahedron Letters*, **1961**, 477; d. J. M. Gaidis and R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5699 (1964); e. J. J. Eisch and W. C. Kaska, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1501 (1962).

[169] D. P. Craig, M. L. Hefferman, R. Mason and N. L. Paddock, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1376.

[170] M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken and M. A. Whitehead, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2423.

[171] E. M. Shustorovich, *Zh. Strukt. Khim.*, **3**, 218 (1962).

[172] G. Cilento, *Chem. Rev.*, **60**, 147 (1960).

[173] R. Breslow and E. Mohacsi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 684 (1962); **83**, 4100 (1961).

[174] J. Koutecky, R. Zahradník and J. Paldus, *J. chim. phys.*, **1959**, 455.

[175] E. Heilbronner, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 1923.

[176] S. F. Mason, *Nature*, **205**, 495 (1965).

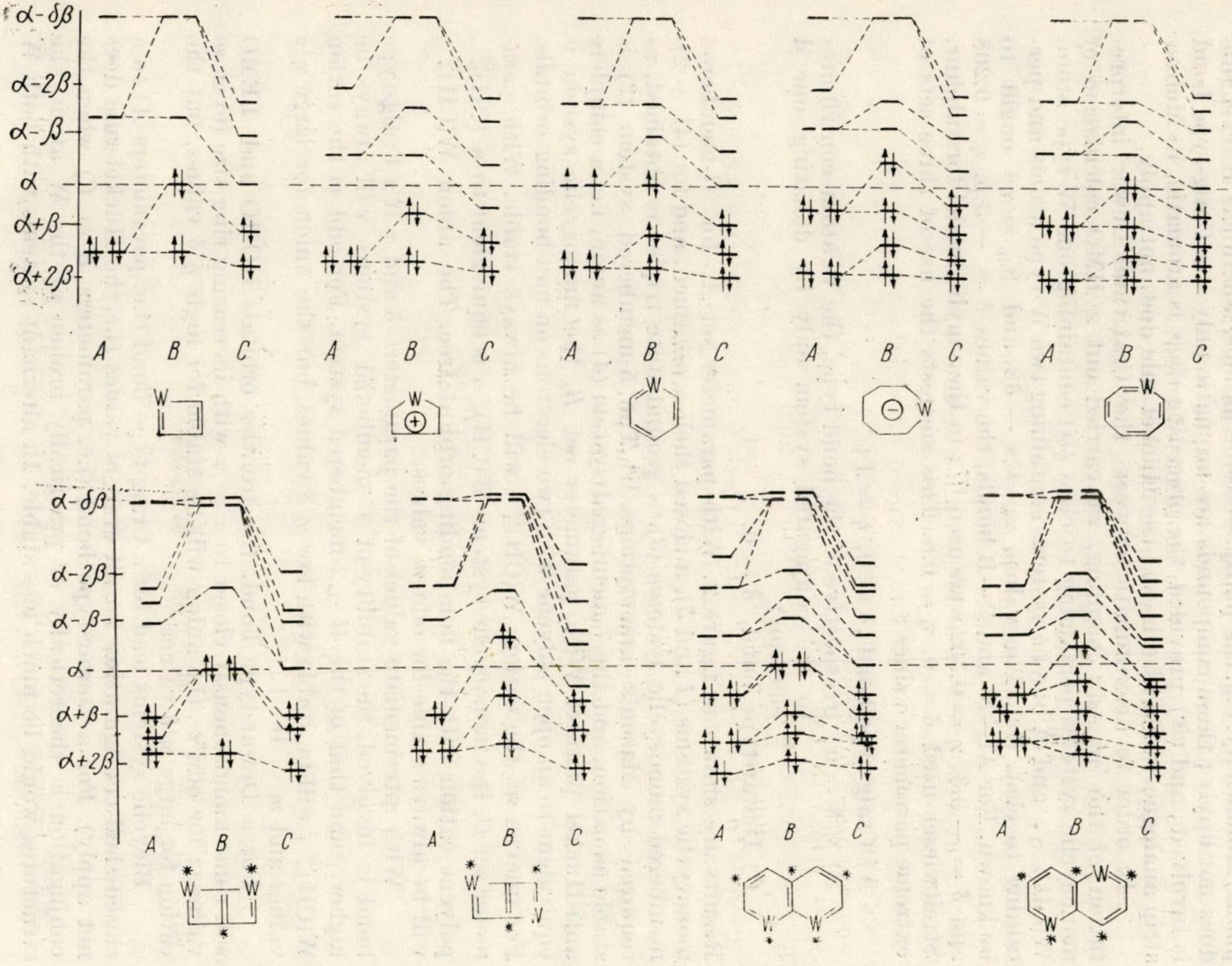

α-δβ
α-2β
α-β
α
α+β
α+2β
A
B
C
W
⊕
⊖
*

Fig. 2. — Molecular orbitals in compounds *(1—9)* possessing W-type atoms with 3d orbitals.

4n π-electrons) would be aromatic in this class; (*iii*) $d\pi-p\pi$ (heteromorphous) aromaticity. e.g. the phosphonitrilic halides, where the Hückel rule does not apply; these compounds are aromatic only if a Craig-type bond is involved; and (*iv*) provided the preceding class is aromatic, its Möbius strip analogue would also be so; the Hückel rule does not apply.

In order to discriminate between the Craig and Dewar interpretation of the $p\pi-d\pi$ bonding, we carried out a HMO calculation of monocyclic systems pertaining to class (*ii*) containing one W-type atom, $W(CH)_{m-1}$, and of bicylic systems containing two W-type atoms and pertaining to class (*iv*). The values $\alpha_W = \alpha - \delta\beta$ and $\beta_{d_p} = \eta\beta$ ought to be known. For Al—N and P—B bonds, the values $\delta = -3.5$, $\eta = 0.208$ and $\delta = -3.3$, $\eta = 0.302$ were used [177]; in the vinylic model for sulphur, Streitwieser used $\delta = 0$, $\eta = 0.8$. This suggests the use of three sets of extreme parameter values:

A) Craig-type bond, $\delta = 0$, $\eta = 1$;

B) $\eta/\delta = 0$; irrespective of the bond type, the W atom contributes to the conjugated system only by donating one d electron;

C) Dewar-type bond, $\delta = 0$, $\eta = 1$.

Results are shown in figure 2. With parameter set *A*, for $4l$-membered monocyclic systems (*1* and *5*), a closed shell is obtained, and for $(4l + 2)$-membered monocyclic systems (*3*), a ground-state triplet is obtained, as required by Mason's assumptions. [176] The 5-membered system (*2*) is stable as cation, and the 7-membered system (*4*) as anion, i.e. a complete anti-Hückel picture. With parameter set *B*, the monocyclic system is equivalent to an open polyene with two electrons on non-bonding orbitals. For uneven *m*, the cation $W(CH)^{\oplus}_{m-1}$ will be always stable. With parameter set *C*, the monocyclic system $W(CH)_{m-1}$ is equivalent to a $(CH)^{\oplus}_{m-1}$ polyene cation with the non-bonding orbital free. The anion $W(CH)^{\ominus}_{m-1}$ will be always stable for odd *m* values.

With intermediate values of the parameters δ and η if a Craig-type bond is involved, the stability of $4l$-membered systems will always be higher, than that of the $4l + 2$-membered system. For odd *m* the cation $W(CH)^{\oplus}_{m-1}$ will be stable with low η/δ values, but the anion for large η/δ values and $m = 4l-1$.

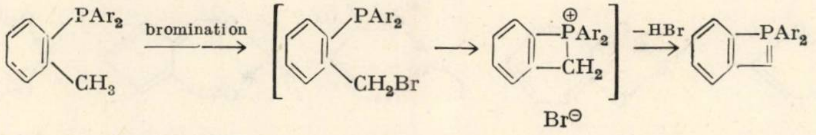
For a Dewar-type bond, the frontier orbitals HOMO and LEMO will come monotonously closer to $\varepsilon = \alpha$ with increasing ring size (even *m* values); for odd *m*, the anion will be stable for high η/δ values, but the cation for large η/δ values.

Bicyclic systems lead for a Craig-type bond (i.e. parameters *A*) to a closed-shell configuration for all even *m* values (i.e. the Hückel rule does not apply). For a Dewar-type bond (i.e. parameters *B* or *C*) when the conjugation is theoretically or practically broken at the W atom, the structures would be much less stable. In alternant systems with both W atoms occupying starred positions, an unoccupied bonding orbital is obtained (of course, there is no continuous conjugation or aromaticity with the Dewar-type bond).

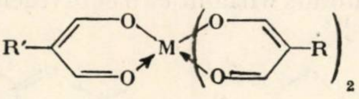
---

[177] D. A. Brown and G. McKormack, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5385.

It would be interesting to try and synthesize such systems. A simple benzoderivative of structure (1) would be obtained from diaryl-*o*-tolyl-phosphines (cf. tri-*o*-tolyl-phosphine [178]), but these yield eight-membered systems with two W-type atoms. [161]



Aromatic systems containing atoms from higher periods like As, Se ought to behave similarly to those described above. However, systems with transition metal atoms behave differently. Following Calvin's proposal [179] of aromaticity in 1,3-diketone metal chelates this topic was subject to considerable debate. Holm and Cotton rejected [180] the aromaticity hypothesis of 1,3-diketone metal chelates, but Collman favours this idea, since he performed electrophilic substitutions typical of aromatic compounds, [181] and diazotization of an amine, [182] with these chelates (for other "aromatic" reactions, cf. [183, 184]). More important, Collman obtained [185] a splitting of the nuclear magnetic resonance signal of the substituent R in chelates XXXII.



XXXII

This phenomenon was interpreted as being due to long-range effects due to ring current (the environments of the R substituents not being identical, a splitting is obtained).

However, beryllium 1,3-diketone chelates also give these "aromatic" reactions, [184] despite the fact that Be has sp^3-hybridization. Our experience in spiroborates shows that in all cases when the 1,ω-dioxapolyene system

[178] G. B. Deacon and R. A. Jones, *Austral. J. Chem.*, **16**, 499 (1963); F. G. Mann and E. J. Chaplin, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 527.

[179] a. M. Calvin and K. W. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 2003 (1945); b. A. E. Martell and M. Calvin, "Chemistry of Metal Chelate Compounds", Prentice-Hall, New York, 1952.

[180] R. H. Holm and F. A. Cotton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5658 (1958).

[181] a. J. P. Collman, R. A. Moss, H. Maltz and C. C. Heindel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 531 (1961); b. J. P. Collman, *Angew. Chem.*, **77**, 155 (1965).

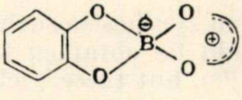
[182] J. P. Collman and M. Yamada, *Chem. and Ind.*, **1963**, 692.

[183] C. Djordjević, J. Lewis and R. S. Nyholm, *Chem. and Ind.*, **1959**, 122.

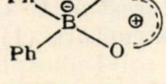
[184] E. Bayer, *Angew. Chem.*, **76**, 76 (1964).

[185] J. P. Collman, R. L. Marshall and W. L. Young, *Chem. and Ind.*, **1962**, 1380.

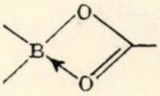
XXXIII or XXXIV has equivalent oxygen atoms, considerable stabilization is attained:



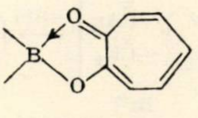
XXXIII



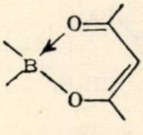
XXXIV



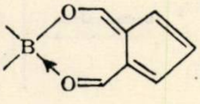
XXXV



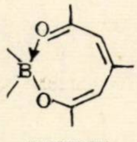
XXXVI



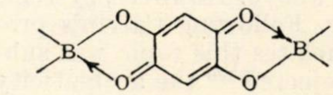
XXXVII



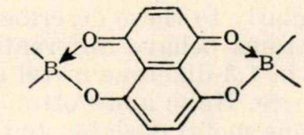
XXXVIII



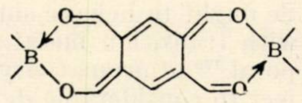
XXXIX



XL

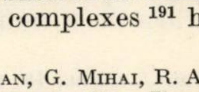


XLI

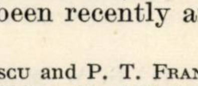


XLII

Spiroborates with tropolones XXXVI,[186, 187] 1,3-diketones XXXVII,[188, 189] or 1,5-pentenediones XXXIX [117] are representatives of unichelated compounds; with naphthazarin XLI,[190] of bichelated compounds. All these compounds are quite stable, since two equivalent structures may be written. On the contrary, compounds without two equivalent structures XLIII and XLIV are unstable [187, 188].



XLIII



XLIV

Therefore we believe that the "aromaticity" in 1,3-diketone metal chelates is not yet demonstrated; the reactions and the NMR spectrum can also be explained on the basis of delocalization in the 1,ω-dioxapolyenic system. The benzene-metal complexes [191] have been recently analyzed and found

---

[186] a A. T. Balaban, G. Mihai, R. Antonescu and P. T. Frangopol, *Tetrahedron*, **16**, 68 (1961); b. A. T. Balaban, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 877 (1965).

[187] A. T. Balaban, I. Bally, R. J. Bishop, C. N. Rențea and L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2382.

[188] A. T. Balaban, C. N. Rențea and M. Mocanu, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 2049.

[189] A. T. Balaban, C. N. Rențea, M. Mocanu-Paraschiv and E. Romaș, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 847 (1965).

[190] A. T. Balaban, I. Bally and A. Arsene, unpublished data.

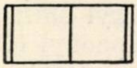
[191] a. G. Wilkinson and F. A. Cotton, "Progress in Inorganic Chemistry" (F. A. Cotton editor), Interscience, New York, 1959, vol. 1. p. 1; b. E. O. Fischer and H. P. Fritz, "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry" (H. J. Emeleus and A. G. Sharpe, editors), vol. 1, Academic Press, New York, 1959, p. 56.

to have equal bond lengths in the benzene ring,[192] contrary to earlier views. Interesting ring enlargements[193] and the stabilization of carbonium ions[194] are due to the effect of d-orbitals.

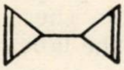
X. ISOMERIZATION OF BENZENE

Even more astonishing than the preparation of bullvalene[195] is the recent isolation of almost all the valence isomers of benzene which had been postulated earlier as possible formulas for benzene, in order to circumvent the Kekulé oscillation hypothesis.[196] All these isomers are easily found by a formalism developed by Spialter.[197]

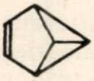
After the preparation of bicyclo[2.2.0]hexene XLV[198, 199] (Dewar formula[200, 201]) and of bicyclopropenyl derivatives XLVI[202] (no old formula), the recent isolation of tricyclo[2.1.1.0$^{5.6}$]hexane XLVII (benzvalene)[199] (no old formula) and of prismane derivatives[199] XLVIII (Ladenburg formula[203]) was reported.



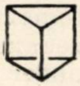
XLV



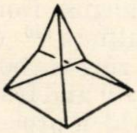
XLVI



XLVII



XLVIII



LXI

The last possible valence isomer, which was not yet isolated, XLIX, has the "diagonal" (Claus) formula,[204] here represented in three dimensions.

The formula of benzene is written[205] either after Kekulé, L, or as LI after Doering and Knox with a circle,[206] reviving a proposal of Robinson (this is derived from the old centric formula LII [207]). Sometimes a formula LIII which specifies the number of π-electrons of each atom in the ring [208] is useful, especially in connection with atom types.

---

[192] F. A. Cotton, W. A. Dollase and J. S. Wood, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1543 (1963).

[193] E. O. Fischer and S. Breitschaft, *Angew. Chem.*, **75**, 167 (1963).

[194] E. A. Hill and J. H. Richards, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4216 (1961).

[195] G. Schröder, *Angew. Chem.*, **75**, 722, 1123 (1963); *Chem. Ber.*, **97**, 3131, 3150 (1964); G. Schröder, R. Merényi and J. F. M. Oth, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 773; G. Schröder, J. F. M. Oth and R. Merényi, *Angew. Chem.*, **77**, 774 (1965).

[196] F. A. Kekulé, *Liebigs Ann. Chem.*, **162**, 77 (1872).

[197] L. Spialter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2012 (1963); *J. Chem. Documentation*, **4**, 261, 269 (1964).

[198] a. E. E. van Tamelen and S. P. Pappas, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3789 (1962); b. E. E. van Tamelen and B. Pappas, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3297 (1963); c. D. E. Applequist and R. Searle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1399 (1964); d. R. Criegee and F. Zanker, *Angew. Chem.*, **76**, 716 (1964); e. E. E. van Tamelen, *Angew. Chem.*, **77**, 759 (1965).

[199] G. Viehe, P. Merenyi, J. F. M. Oth, J. R. Senders and P. Valange, *Angew. Chem.*, **76**, 922 (1964); H. G. Viehe, *ibid.*, **77**, 768 (1965).

[200] J. Dewar, *Proc. Roy. Soc.*, **1866–7**, 82.

[201] a. C. Graebe, *Liebigs Ann. Chem.* (*Suppl.*), **7**, 313 (1867); b. C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **121**, 1133 (1922).

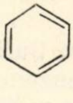
[202] R. Breslow, in "Molecular Rearrangements" (P. de Mayo, editor), Interscience, New York, vol. 1, 1963, p. 243; R. Breslow and P. Gal, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4747 (1959); R. Breslow, W. Bahary and W. Reinmuth, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1763 (1961).

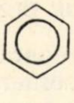
[203] A. Ladenburg, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **2**, 141, 272 (1869).

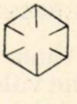
[204] A. Claus, "Theoretische Betrachtungen und deren Anwendungen zur Systematik der organischen Chemie", Freiburg, 1867, p. 207.

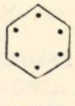
[205] W. Baker, *Proc. Chem. Soc.*, **1958**, 75.

[206] W. E. Doering and L. H. Knox, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3203 (1954).


L

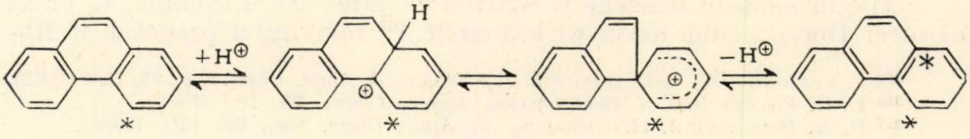

LI


LII


LIII

All the valence isomers of benzene (and the isomeric, but not valence-isomeric, fulvene) have been obtained photochemically [198] or by polymerization of reactive monomers (acetylene, [199] cyclopropenyl radicals [202]). They are important both for their study *per se*, and for their apparition as possible intermediates in the recently discovered photochemical 1,2-isomerizations of labelled ring carbon atoms in benzene. [209, 210] All four known valence isomers may explain this interesting isomerization (the above authors [210] did not consider dicyclopropenyl). This 1,2-isomerization of ring carbon atoms is different from the 1,2-alkyl shift of toluene-1-^{14}C, [211] and from the randomization of the label in biphenyl-1,1′-^{14}C, [212] both of which proceed under the influence of aluminium chloride.

At present we are considering the possibility of evidencing by means of labelled compounds an isomerization of phenanthrene under the influence of aluminium chloride, which may be pictured as follows :



There are analogies for such a rearrangement in the isomerization of chrysene into benz[*a*]anthracene, [213] of 7-methylbenz[*a*]anthracene into 2-methylchrysene [214] and of picene into dibenz[*a,h*]anthracene. [215] If this rearrangement takes indeed place, then it will be interesting to see whether it appears in anthracene, and naphthalene for which there are no analogies.

[207] A. Claus, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **15**, 1407 (1882) ; **20**, 1423 (1887) ; H. E. Armstrong, *J. Chem. Soc.*, **51**, 254 (1887) ; A. v. Baeyer, *Liebigs Ann. Chem.*, **245**, 118 (1887).

[208] D. G. Gillis and P. F. Nelson, *J. Chem. Educ.*, **31**, 546 (1954).

[209] E. K. Wilzbach and L. Kaplan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2307 (1964), **87**, 4004 (1965) ; E. M. Arnett and J. M. Bollinger, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 3803.

[210] L. Kaplan, K. E. Wilzbach, W. G. Brown and S. S. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 675 (1965).

[211] H. Steinberg and F. L. J. Sixma, *Rec. Trav. Chim.*, **81**, 185 (1962).

[212] H. Wynberg and A. P. Wolf, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3308 (1963).

[213] a. A. Dansi and E. Salvioni, *Gazz. chim. ital.*, **71**, 549 (1941) ; b. A. Dansi, *Bull. Soc. Chim. France*, **1962**, 101.

[214] N. P. Buu Hoi and D. Lavit-Lamy, *Bull. Soc. Chim. France*, **1961**, 1756 ; **1962**, 102.

[215] N. P. Buu Hoi and D. Lavit, *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 120.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 1093–1101 (1965)

ON THE ELECTRONIC SPECTRA OF *TRANS*-$[Ma_4b_2]$ COMPLEXES

C. I. LEPĂDATU

Centre of Inorganic Chemistry of the Academy of the
Socialist Republic of Romania

Received March 9, 1965

Electronic spectra of *trans*-$[Ma_4b_2]$ complexes in M.O. representation are studied theoretically. Spin-allowed transitions for high spin configurations d^2, d^3, d^4, d^6, d^7, d^8 are discussed by taking into account the interelectronic repulsion and the configuration interaction. The results show that the spectra of *trans*-$[Ma_4b_2]$ complexes must be similar with the absorption spectra of the octahedral complexes. Nevertheless, appreciable differences may occur in the spectra of *trans*-$[Ma_4b_2]$ with M (d^3). The spectrum of *trans*-$[Cr(H_2O)_4F_2]^+$ with $Cr^{3+}(3d^3)$ is discussed. The agreement with experiment is satisfactory.

It is well known that many absorption bands of the *trans*-$[Ma_4b_2]$ complexes may be sometimes strongly split. The crystal field gives an intuitive grasp of this phenomenon.

The electrostatic field in the *trans*-$[Ma_4b_2]$ complexes may be regarded as an octahedral field with a tetragonal component depending on the departure from the octahedral symmetry. The tetragonal component of the field is given by [1]:

$$V_T = (\mu_y - \mu_z)\, f(x, y, z),$$

where $(\mu_y - \mu_z)$ is the difference between the dipole moment sums along the "y" and "z" axes (fig. 1):

$$\mu_y = 2q_A\,; \quad \mu_z = 2q_B\,; \quad (\mu_y - \mu_z) = 2(q_A - q_B)$$

The tetragonality parameter $(\mu_y - \mu_z)$ is proportional to $(q_A - q_B)$, its value being dependent on the place taken by the "a" and "b" ligands in the spectrochemical series. [2] For "a" and "b" ligands closely located, $q_A \sim q_B$, hence V_T vanishes and the field may be regarded as octahedral.

---

[1] C. Ballhausen, "Introduction to ligand field theory", McGraw, New York, 1962, c.V.

[2] J. Lewis and R. Wilkins, "Modern coordination chemistry", Intersc. Publ. Inc., New York, 1960, c. III.

If the "*a*" and "*b*" ligands are not closely located, V_T becomes appreciable and splitbands may be experimentally observed.[3, 4, 5, 6]

In the following, we attempt to discuss the spectra of *trans*-[Ma_4b_2] complexes in M.O. picture. There is no doubt, however, that the M.O. scheme is closer to the truth than a crystal field representation.

For our purpose, it is useful to present briefly the manner in which the spectra of octahedral complexes are explained. The M.O. theory predicts for an octahedral complex, assuming that only "σ" bonds are operative, the following bonding scheme (only for "d" orbitals)[7] (fig. 2).

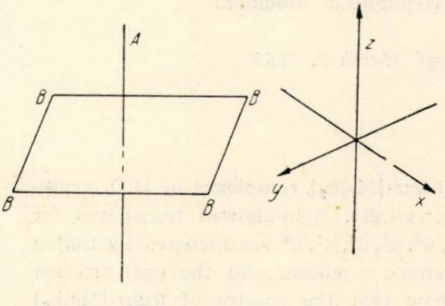


Fig. 1

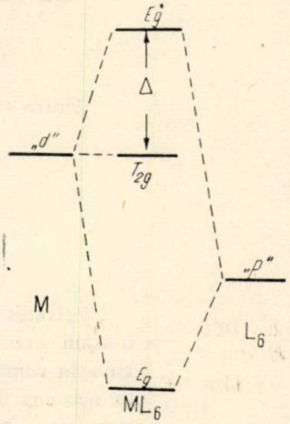


Fig. 2

"Δ" is the orbital energy and must be regarded as the energy difference between the antibonding E_g^* and the T_{2g} level.

M.O. calculations in Wolfsberg-Helmholz approximation give a satisfactory agreement with experiment.[8, 9, 10, 11]

The E_g, T_{2g} and E_g^* orbitals may be easily found from the A.O.'s of the central ion and from the linear combinations of ligand orbitals which are transformed according to the same irreducible representations.[12]

$$E_g^* \begin{cases} \Sigma^\star = N(\varepsilon - \lambda L_\varepsilon) \\ \Theta^\star = N(\theta - \lambda L_\theta) \end{cases}$$

$$T_{2g} \equiv t_{2g}(\eta,\ \xi,\ \zeta)$$

$$E_g \begin{cases} \Sigma = N(\lambda\varepsilon + L_\varepsilon) \\ \Theta = N(\lambda\theta + L_\theta) \end{cases}$$

---

[3] H. Hartmann and H. Kruse, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **5**, 9 (1955).

[4] M. Linhard and M. Weigel, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **5**, 20 (1955); **11**, 308 (1957).

[5] M. Linhard and M. Weigel, *Z. anorg. Chem.*, **264**, 321 (1952).

[6] A. Ablov and N. Lobanov, *Zhur. neorg. Khim.*, **2**, 2570 (1957).

[7] J. Griffith and L. Orgel, *Quart. Rev.*, **11**, 38 (1957).

[8] Y. Kuroda and K. Ito, *J. Chem. Soc. Jap.*, **76**, 766 (1955).

[9] F. A. Cotton and T. E. Haas, *Inorg. Chem.*, **3**, 1004 (1964).

[10] H. D. Bedon, S. Horner and S. Tyree Jr., *Inorg. Chem.*, **3**, 647 (1964).

[11] R. F. Fenske, *Inorg. Chem.*, **4**, 33 (1965).

[12] J. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, **3**, 807 (1935).

Here L_ε, L_θ are linear combinations of ligand orbitals and N, λ mixing coefficients. θ ; ε ; η ; ξ ; ζ represent the d_{z^2} ; $d_{x^2-y^2}$; d_{xz} ; d_{yz} ; d_{xy} orbitals respectively.[13]

For $N = 1$, $\lambda = 0$ we have "pure ionic" complexes and for $N = \frac{1}{\sqrt{2}}$; $\lambda = 1$ "pure covalent" complexes.

Since generally $N > \lambda$, we may write approximately :

$$E_g^* \begin{cases} \Sigma^* \simeq N\varepsilon \\ \Theta^* \simeq N\theta \end{cases}$$

$$T_{2g} \equiv t_{2g}(\eta, \xi, \zeta)$$

$$E_g \begin{cases} \Sigma \simeq NL_\varepsilon \\ \Theta \simeq NL_\theta \end{cases}$$

Therefore, the electronic transitions occur between the T_{2g} and E_g^* orbitals, energetically separated by the "Δ" parameter. These transitions will be affected by the interelectronic repulsion, taken into account by the ligand field theory (in the strong field coupling).[14]

Usually, the pure ionic cases are studied with $N = 1$, but in a more correct treatment the $N\theta$ and $N\varepsilon$ orbitals must be used. Since "N" is generally less than unit, the interelectronic repulsion parameters have therefore diminished values.[15] The nephelauxetic effect of the ligands can be thus partially explained.[16, 17]

In these *trans*-[Ma_4b_2] complexes with "σ" bonds, the T_{2g} and E_g orbitals break up into $B_{2g} + E_g$ and $A_{1g} + B_{1g}$ respectively. Schematically, we may write :

$$\begin{tikzcd}[row sep=small] & B_{1g}^*\,(N'_\varepsilon) \\ E_g^*\,(N\theta, N\varepsilon) \arrow[ur] \arrow[dr] & \\ & A_{1g}^*(N\theta) \end{tikzcd}$$

$$T_{2g}(\zeta, \eta, \xi) \rightarrow E_g(\xi, \eta); \quad B_{2g}(\zeta).$$

If the B_{1g}^* orbital is more "antibonding" than the A_{1g}^* orbital, we may consider approximately $N' < N$. This inequality is true only for *trans*-[Ma_4b_2], where the chemical bonds with ligands "*a*" are more covalent than the bonds with ligands "*b*", in full agreement with the physical intuition about the chemical bonding. If the covalency difference between the bonds with "*a*" and "*b*" ligands is negligible, the $N' \approx N$ and the *trans*-[Ma_4b_2] behaves as an octahedral complex. Obviously, when the bonds with ligands "*b*" are more covalent than those with ligands "*a*", $N' > N$ and the split levels will be inverted.

---

[13] J. Griffith, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **2**, 1 (1956).

[14] J. Griffith, "The theory of transition-metal ions", Univ. Press, Cambridge, 1961.

[15] K. W. Stevens, *Proc. Roy. Soc.*, **A219**, 542 (1953).

[16] C. K. Iorgensen, in "Progress in Inorganic Chemistry" edited by F. A. Cotton, Intersc. Publ. Inc., New York, vol. 4, 1962, p. 73.

[17] C. K. Jorgensen, "Absorption spectra and chemical bonding in complexes", Pergamon Press, Oxford, 1962.

We shall discuss only the first and the last case, where the splittings are very large. Obviously, the splittings will be appreciable whether "*a*" and "*b*" ligands are distanced enough in the spectrochemical series, where a gradual increase in covalency of bonds with ligands arranged is generally observed.

In our treatment, we make use of splitting parameters given by J. Griffith, [14] relation 12.43 :

$$B^{*}_{1g}(\varepsilon) = \frac{3}{5}\Delta + \frac{1}{2}\delta$$

$$A^{*}_{1g}(\theta) = \frac{3}{5}\Delta - \frac{1}{2}\delta$$

$$E_g(\xi, \eta) = -\frac{2}{5}\Delta$$

$$B_{2g}(\zeta) = -\frac{2}{5}\Delta$$

Here "Δ" represents the same orbital energy as in octahedral complexes, and "δ", the splitting parameter when the chemical bonds with ligands "*a*" are stronger than those with ligands "*b*".

Generally $\delta \ll \Delta$, because in the *trans*-$[Ma_4b_2]$ complexes somewhat similar with the octahedral complexes, it is less probable that the molecular diagram obtained for the planar complexes $[Ma_4]$ be valid. [18] In these complexes, the $B_{2g}(\zeta)$ orbital is more "antibonding" than the $A_{1g}(\theta)$ orbital, because the last orbital cannot take part effectively in the "σ" bonds.

Therefore, the M.O. scheme indicates transitions between the E_g, B_{2g} orbitals and the A^{*}_{1g}, B^{*}_{1g} antibonding orbitals. These transitions in the case of d^n configurations where $n = 2,3,\ldots$, will be affected by the interelectronic repulsion.

In the following, we shall discuss only the spin-allowed transitions occurring in the spectra of high-spin *trans*-$[Ma_4b_2]$ complexes.

For the d^2 configuration with ground state triplet, the electrons from the partly filled shells of the metal ion are placed in the lowest B_{2g} and E_g orbitals.

If we adopt the notation

$$A^{*}_{1g}(N\theta) \to a_1 \qquad B_{2g}(\zeta) \to b_2$$
$$B^{*}_{1g}(N'\varepsilon) \to b_1 \qquad E_g(\eta, \xi) \to e,$$

the ground state will be either $eb_2(^3E_g)$ or $e^2(^3A_{2g})$.

In order to determine the eigenfunctions corresponding to triplet states we have worked in one-electron approximation, taking into account the transformation properties of the θ, ε, ξ, η and ζ orbitals under the D_{4h} group (or D_4 group).

---

[18] H. Gray and C. Ballhausen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 260 (1963).

After performing it, the following eigenfunctions are obtained:

$$\begin{aligned}
|e^2|\,{}^3A_{2g} &> = \eta^+\xi^+\\
|eb_2|\,{}^3E_g &> = \eta^+\zeta^+;\ \xi^+\zeta^+\\
|b_2a_1|\,{}^3B_{2g} &> = \zeta^+N\theta^+\\
|eb_1|\,{}^3E_g &> = \eta^+N'\varepsilon^+;\ \xi^+N'\varepsilon^+\\
|ea_1|\,{}^3E_g &> = \eta^+N\theta^+;\ \xi^+N\theta^+\\
|b_2b_1|\,{}^3A_{2g} &> = \zeta^+N'\varepsilon^+\\
|a_1b_1|\,{}^3B_{1g} &> = N\theta^+N'\varepsilon^+
\end{aligned}$$

For simplicity we have performed our calculations only in the pure ionic cases where $N, N' \approx 1$, the effect produced by the mixing coefficients on the energy levels being afterwards indicated.

The diagonal-elements in terms of Racah's parameters are the following:

$$\begin{aligned}
\langle e^2|\,e^2 &\rangle = A - 5B\\
\langle eb_2|\,eb_2 &\rangle = A - 5B\\
\langle b_2a_1|\,b_2a_1 &\rangle = A - 8B\\
\langle eb_1|\,eb_1 &\rangle = A - 5B\\
\langle ea_1|\,ea_1 &\rangle = A + B\\
\langle b_2b_1|\,b_2b_1 &\rangle = A + 4B\\
\langle a_1b_1|\,a_1b_1 &\rangle = A - 8B
\end{aligned}$$

The electrostatic matrices including off-diagonal elements are of the form:

${}^3A_{2g}$	e^2	b_2b_1
e^2	$A - 5B - \frac{4}{5}\Delta$	$\pm 6B$
b_2b_1	$\pm 6B$	$A + 4B + \frac{1}{5}\Delta + \frac{1}{2}\delta$

${}^3E_g$	eb_2	ea_1	eb_1
eb_2	$A - 5B - \frac{4}{5}\Delta$	$\pm 3\sqrt{3}B$	$\pm 3B$
ea_1	$\pm 3\sqrt{3}B$	$A + B + \frac{1}{5}\Delta - \frac{1}{2}\delta$	$-3\sqrt{3}B$
eb_1	$\pm 3B$	$-3\sqrt{3}B$	$A - 5B + \frac{1}{5}\Delta + \frac{1}{2}\delta$

$$b_2a_1({}^3B_{2g}) = A - 8B + \frac{1}{5}\Delta - \frac{1}{2}\delta$$

$$a_1b_1({}^3B_{1g}) = A - 8B + \frac{6}{5}\Delta$$

The signs ± for some matrix elements are related to the choice of phases of the wavefunctions.

The orbital energy of the $e^h b_2^k a_1^l b_1^m$ configuration is

$$\frac{1}{5}\,\Delta[3(l+m)-2(h+k)]+\frac{1}{2}\,\delta(m-l).$$

This formula may be easily found by analogy with that for octahedral complexes.

If $\dfrac{\Delta}{B} \simeq 19$ (for V^{3+} with $B = 861\ \mathrm{cm}^{-1}$), in first-order approximation, the following energy terms are obtained:

$$e^2(^3A_{2g}) \simeq A - 6.3B - \frac{4}{5}\Delta$$

$$eb_2(^3E_g) \simeq A - 5.5B - \frac{4}{5}\Delta$$

$$ea_1(^3E_g) \simeq A + 4.9B + \frac{1}{5}\Delta - \frac{1}{2}\delta$$

$$b_2b_1(^3A_{2g}) \simeq A + 5.2B + \frac{1}{5}\Delta + \frac{1}{2}\delta$$

$$b_2a_1(^3B_{2g}) \simeq A - 8B + \frac{1}{5}\Delta - \frac{1}{2}\delta$$

$$eb_1(^3E_g) \simeq A - 7.7B + \frac{1}{5}\Delta + \frac{1}{2}\delta$$

$$a_1b_1(^3B_{1g}) \simeq A - 8B + \frac{6}{5}\Delta$$

represented in figure 3.

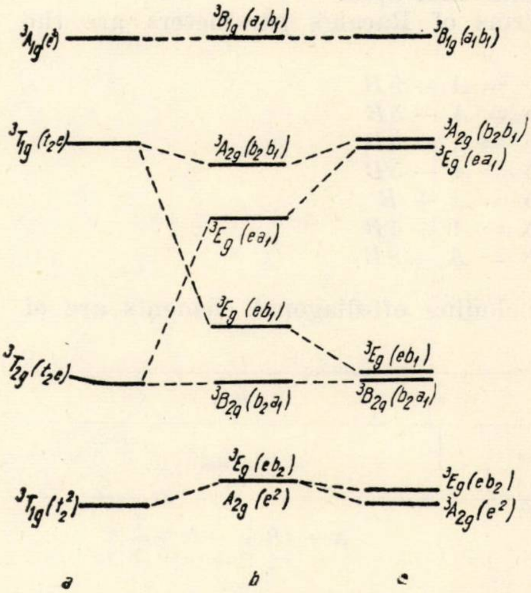


Fig. 3

a. – [Ma$_6$] with configuration interaction;
b. – *trans*-[Ma$_4$b$_2$] without configuration interaction;
c. – *trans*-[Ma$_4$b$_2$] with configuration interaction.

The energy terms must be however corrected, since the mixing coefficients N and N', for simplicity purposes, were not taken into account. Nevertheless, we emphasize that these coefficients, generally less than unit, are the main causes in the reduction of the interelectronic repulsion parameters.

For a d^3 configuration with ground state quartet, the following eigenfunctions may be found:

$$|e^2b_2|\,^4B_{1g} > = \eta^+\xi^+\zeta^+$$
$$|e^2a_1|\,^4A_{2g} > = \eta^+\xi^+\theta^+$$
$$|e^2b_1|\,^4B_{2g} > = \eta^+\xi^+\varepsilon^+$$
$$|eb_2a_1|\,^4E_g > = \eta^+\zeta^+\theta^+\,;\ \xi^+\zeta^+\theta^+$$
$$|eb_2b_1|\,^4E_g > = \eta^+\zeta^+\varepsilon^+\,;\ \xi^+\zeta^+\varepsilon^+$$
$$|ea_1b_1|\,^4E_g > = \eta^+\theta^+\varepsilon^+\,;\ \xi^+\theta^+\varepsilon^+$$
$$|b_2a_1b_1|\,^4A_{2g} > = \zeta^+\theta^+\varepsilon^+$$

We report below the corresponding electrostatic matrices :

$^4A_{2g}$	e^2a_1	$b_2a_1b_1$
e^2a_1	$3A - 3B - \frac{1}{5}\Delta - \frac{1}{2}\delta$	$\pm 6B$
$b_2a_1b_1$	$\pm 6B$	$3A - 12B + \frac{4}{5}\Delta$

^4E_g	eb_2a_1	eb_2b_1	ea_1b_1
eb_2a_1	$3A - 12B - \frac{1}{5}\Delta - \frac{1}{2}\delta$	$\pm 3\sqrt{3}\,B$	$\pm 3B$
eb_2b_1	$\pm 3\sqrt{3}\,B$	$3A - 6B - \frac{1}{5}\Delta + \frac{1}{2}\delta$	$-3\sqrt{3}\,B$
ea_1b_1	$\pm 3B$	$-3\sqrt{3}\,B$	$3A - 12B + \frac{4}{5}\Delta$

$$e^2b_2(^4B_{1g}) = 3A - 15B - \frac{6}{5}\Delta$$

$$e^2b_1(^4B_{2g}) = 3A - 15B - \frac{1}{5}\Delta + \frac{1}{2}\delta$$

When $\frac{\Delta}{B} \simeq 16$, in first-order approximation, the following energy terms may be obtained :

$$e^2b_2(^4B_{1g}) \simeq 3A - 15B - \frac{6}{5}\Delta$$

$$eb_2a_1(^4E_g) \simeq 3A - 16B - \frac{1}{5}\Delta - \frac{1}{2}\delta$$

$$e^2b_1(^4B_{2g}) \simeq 3A - 15B - \frac{1}{5}\Delta + \frac{1}{2}\delta$$

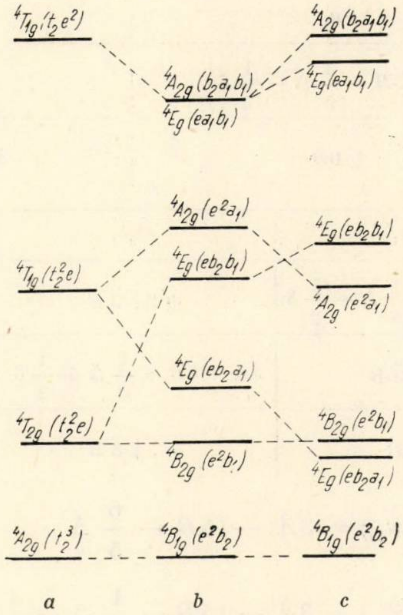
$$e^2a_1(^4A_{2g}) \simeq 3A - 6.5B - \frac{1}{5}\Delta - \frac{1}{2}\delta$$

$$eb_2b_1\,(^4E_g) \simeq 3A - 4B - \frac{1}{5}\Delta + \frac{1}{2}\delta$$

$$b_2a_1b_1(^4A_{2g}) \simeq 3A - 8.5B + \frac{4}{5}\Delta$$

$$ea_1b_1(^4E_g) \simeq 3A - 10B + \frac{4}{5}\Delta$$

Figure 4 shows the energy scheme found in this case :



⁴T1g(t2e²)
⁴A2g(b2a1b1)
⁴Eg(ea1b1)
⁴A2g(b2a1b1)
⁴Eg(ea1b1)
⁴A2g(e²a1)
⁴Eg(eb2b1)
⁴T1g(t2²e)
⁴Eg(eb2b1)
⁴A2g(e²a1)
⁴Eg(eb2a1)
⁴T2g(t2²e)
⁴B2g(e²b1)
⁴B2g(e²b1)
⁴Eg(eb2a1)
⁴A2g(t2³)
⁴B1g(e²b2)
⁴B1g(e²b2)
a
b
c

Fig. 4

a. – $[Ma_6]$ with configuration interaction;
b. – *trans*-$[Ma_4b_2]$ without configuration interaction;
c. – *trans*-$[Ma_4b_2]$ with configuration interaction.

For a d^4 configuration with ground state quintet, the following set of eigenfunctions is obtained :

$$|e^2b_2a_1|\,{}^5B_{1g}> = \eta^+\xi^+\zeta^+\theta^+$$
$$|e^2b_2b_1|\,{}^5A_{1g}> = \eta^+\xi^+\zeta^+\varepsilon^+$$
$$|e^2a_1b_1|\,{}^5B_{2g}> = \eta^+\xi^+\theta^+\varepsilon^+$$
$$|eb_2a_1b_1|\,{}^5E_g> = \eta^+\zeta^+\theta^+\varepsilon^+ ;\ \xi^+\zeta^+\theta^+\varepsilon^+$$

Hence, the next energy terms may be found :

$$e^2b_2a_1({}^5B_{1g}) = 6A - 21B - \frac{3}{5}\,\Delta - \frac{1}{2}\,\delta$$

$$e^2b_2b_1({}^5A_{1g}) = 6A - 21B - \frac{3}{5}\,\Delta + \frac{1}{2}\,\delta$$

$$e^2a_1b_1({}^5B_{2g}) = 6A - 21B + \frac{2}{5}\,\Delta$$

$$eb_2a_1b_1({}^5E_g) = 6A - 21B + \frac{2}{5}\,\Delta$$

According to the "holes and particles" principle, the energy scheme for the d^8, d^7, d^6 high-spin configurations is the same with the inverted scheme for d^2, d^3 and d^4 respectively.

As we see, in the *trans*-[Ma_4b_2] and octahedral complexes the energy levels have nearly the same positions (figs. 3 and 4). Their spectra must be therefore similar. Appreciable differences may however occur for the *trans* complexes with $M(d^3)$ (fig. 4).

Finally, we materialize our discussions giving an example.

Let us consider the absorption spectrum of *trans*-[$Cr(H_2O)_4F_2$]$^+$ with $Cr^{3+}(3d^3)$ determined by Yuan-Tsan Chia and E. L. King.[19, 16] They have obtained bands at 16,300 ; 22,700 ; 25,500 ; 37,000 cm^{-1} ascribed as being spin-allowed transitions.

If we consider that "Δ" corresponds approximately to the first transition, with $B = 1030$ cm^{-1},[14] $\frac{\Delta}{B} \simeq 16$ and the spectrum may be explained by the electronic transitions between the energy levels represented in figure 4 :

16,300 cm^{-1}	$e^2b_2 \rightarrow eb_2a_1$; e^2b_1
22,700 cm^{-1}	$e^2b_2 \rightarrow e^2a_1$
25,500 cm^{-1}	$e^2b_2 \rightarrow eb_2b_1$
37,000 cm^{-1}	$e^2b_2 \rightarrow ea_1b_1$; $b_2a_1b_1$

Acknowledgements. The author wishes particularly to thank Professor P. Spacu, who stimulated his interest in coordination chemistry and especially in geometrical isomerism. He is also greatly indebted to Mr. D. Negoiu and Mr. Z. Simon for many valuable discussions on quantum chemistry.

[19] YUAN-TSAN CHIA and E. L. KING, *Discuss. Farad. Soc.*, **29**, 109 (1960).

Revue Roumaine de Chimie. **10**, 1103–1109 (1965)

AZLACTONES OF THE PHENOTIAZINE SERIES. I

THE AZLACTONES OF 3-FORMYL-10-METHYL-PHENOTIAZINE AND 3-FORMYL-10-METHYL-PHENOTIAZINE-5,5-DIOXIDE

CORNEL BODEA, VALER FĂRCĂŞAN and IOAN OPREAN

Institute of Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania, Cluj

Received March 8, 1965

The preparation of the title compounds is described, and the characteristic features of their electronic spectra between 250 and 700 mμ are reported. The attempts to convert the azlactones into amino acids are presented.

The successful application in chemotherapy of phenotiazine derivatives determined the orientation of numerous researches in this field towards the preparation of new pharmacologically, more active products.

Excepting a few 10-acyl-phenotiazine,[1–4] where the acyl is an N-alkylated amino acid residue, which are thus blocked at both the carboxylic and amino functions, there is no mention in the literature concerning substances containing the phenotiazine nucleus bound with molecules of natural substances, like amino acids. It may be expected that such substances could interact with metabolic systems, displaying, consequently, an antimetabolic action. Therefore, our researches in the phenotiazine series are partly oriented in this direction.

Among the substances which may be valuable as starting materials for the syntheses of derivatives of the above type, the azlactones are very favourably situated, inasmuch as they are relatively easily convertible into amino acids, derivatives of pyruvic or lactic acid, etc.

The synthesis of phenotiazine-azlactones was performed by us using the Erlenmeyer-Plöchl method,[5] the formyl-phenotiazine being

---

[1] O. Hromatka, E. Preininger and F. Sauter, *Monatsh.*, **88**, 1077 (1957).

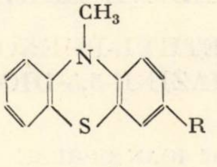
[2] K. Hirose and Y. Ogawa, *Shionogi Kenkyûsho Nempô*, **7**, 517 (1957) *via Chem. Abstr.*, **52**, 9419c (1958).

[3] L. G. Magazanik, *Farmakol. i Toksikol.*, **24**, 541 (1961) *via Chem. Abstr.*, **56**, 14879h (1962).

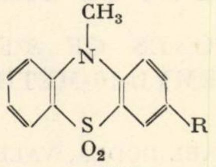
[4] E. A. Spalva, *Issled. po Farmakol. Retikulyarnoi Formatsii i Sinapticheskoi Peredachi, 1-yi* (*Pervyi*) *Leningr. Med. Inst.*, **1961**, 384 via ; *Chem. Abstr.*, **57**, 5265a (1962).

[5] E. Erlenmeyer, *Liebigs. Ann. Chem.*, **275**, 1 (1893) ; J. Plöchl, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **16**, 2815 (1883).

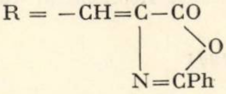
readily available. In the present work, the first results in this direction are reported, namely the preparation of 3-formyl-10-methyl-phenotiazine-azlactone (Ia) and of its 5,5-dioxide (IIa).



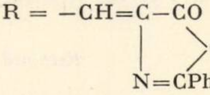
I



II

a : R = 

$$\begin{array}{l} -\mathrm{CH}=\mathrm{C}-\mathrm{CO} \\ \quad\;\; | \qquad\;\; \rangle \mathrm{O} \\ \quad\;\; \mathrm{N}=\mathrm{CPh} \end{array}$$

a : R = 

$$\begin{array}{l} -\mathrm{CH}=\mathrm{C}-\mathrm{CO} \\ \quad\;\; | \qquad\;\; \rangle \mathrm{O} \\ \quad\;\; \mathrm{N}=\mathrm{CPh} \end{array}$$

b : R = CHO
c : R = H

b : R = CHO
c : R = H
d : R = COOH
e : R = $COOCH_3$
f : R = $CONHNH_2$
g : R = $CONHNHSO_2$
h : R = $CH_2CH(NH_2)COOH$

The 3-formyl-10-methyl-phenotiazine (Ib) prepared for the first time by Buu-Hoï and co-workers, [6] by formylation of 10-methyl-phenotiazine (Ic) with N-methyl-formanilide under the conditions of the Vilsmeier reaction, [7] was obtained by us more conveniently by using dimethylformamide as a formylating agent (a variant proposed by G. Cauquil and co-workers [8] in the case of other formyl-phenotiazines). The condensation of the aldehyde (Ib) with hippuric acid in the presence of acetic anhydride and sodium acetate yielded the azlactone (Ia).

The azlactone of 3-formyl-10-methyl-phenotiazine-5,5-dioxide (IIa) was prepared by oxidation of Ia with hydrogen peroxide in acetic acid. Because other transformations of Ia are also possible during this operation (and the low yields, as well as the high sensitivity of the process towards the modifications of the reaction conditions, indicate that undesired side reactions really occur to an important extent), we prepared the azlactone (IIa) by condensation of 3-formyl-10-methyl-phenotiazine-5,5-dioxide (IIb) with hippuric acid. This procedure enabled us to check undoubtedly the structure of IIa, the substances obtained in these two ways being identical (mixed melting point and IR-spectra).

The synthesis of the aldehyde (IIb) by direct formylation of 10-methyl-phenotiazine-5,5-dioxide under the conditions of the Vilsmeier reaction is not possible and therefore another approach to its preparation was adopted. 3-Formyl-10-methyl-phenotiazine (Ib) was oxidized with potassium permanganate to 3-carboxy-10-methyl-phenotiazine-5,5-dioxide

---

[6] Ng. Ph. Buu-Hoï and Ng. Hoán, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 1834.

[7] A. Vilsmeier and A. Haack, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **60**, 121 (1927).

[8] G. Cauquil, E. Casadevall and R. Greze, *Bull. Soc. chim. France*, **1964**, 590.

(IId), and the carboxyl function was converted into aldehyde by the McFadyen-Stevens method. [9] Thus, through the intermediate step of the methyl ester (IIe), the hydrazide (IIf) was obtained, which on acylation with benzene-sulphonyl chloride was converted into the N′-benzene-sulphonyl derivative of the hydrazide of 3-carboxy-10-methyl-phenotiazine-5,5-dioxide (IIg). The intramolecular disproportionation of the latter under the action of sodium carbonate yielded 3-formyl-10-methyl-phenotiazine-5,5-dioxide (IIb).

The azlactones Ia and IIa are crystalline substances, coloured in orange-red, and yellow respectively, with high melting points. The oxidation of the sulphur atom results in the disappearance of the characteristic fluorescence of 3-formyl-10-methyl-phenotiazine (Ib) and of the corresponding azlactone (Ia) on passing to the 5,5-dioxides (IIb) and (IIa).

The absorption spectra of the azlactones (Ia) and (IIa), as well as those of the substances Ib, Ic, IIb, IIc and III, [10] necessary for comparison, were recorded in the 250 – 700 mμ range, in order to give a more detailed characterization of the new substances Ia and IIa, and to find characteristic maxima which could possibly allow a photocolorimetric survey of the reaction kinetics for the processes we intend to investigate. The absorption maxima and the corresponding molar extinctions thus obtained are given in the table.

Table

Absorption maxima and molar extinctions for phenotiazine derivatives

Compound	λ, mμ ($\varepsilon_{max}\,10^3$)
3-Formyl-10-methyl-phenotiazine azlactone (Ia)	298 (16.40), 343 (20.65), 475 (24.06)
3-Formyl-10-methyl-phenotiazine (Ib)	287.7 (23.1), 384 (6.84)
10-Methyl-phenotiazine (Ic)	250 (22.9), 311.2 (6.40)
3-Formyl-10-methyl-phenotiazine-5,5-dioxide azlactone (IIa)	259.8 (18.3), 311.7 (12.03), 327 (11.45), 410 (34.60), 429 (35.60)
3-Formyl-10-methyl-phenotiazine-5,5-dioxide (IIb)	283 (7.75), 334 (23.40)
10-Methyl-phenotiazine-5,5-dioxide (IIc)	272 (6.25), 295.8 (8.02), 336 (17.02)
Benzaldehyde azlactone (III) [10]	260.5 (14.66), 363 (29.70), 382 (27.44)

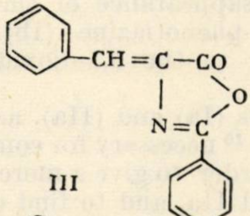
A comparison of the spectra of the azlactone (Ia), on the one hand, and of the 3-formyl-10-methyl-phenotiazine-(Ib) and 10-methyl-phenotiazine (Ic), on the other hand, enabled us to conclude that the characteristic bands of the azlactone (Ia) are located at 475 mμ and probably 343 mμ. In the case of the azlactone (IIa) the characteristic maxima are situated at 429 mμ, respectively 259 mμ – the latter assignment being affected by some uncertainity – as shown by a comparison of the spectrum of IIa with those of 3-formyl-10-methyl-phenotiazine-5,5-dioxide IIb, and 10-methyl-phenotiazine-5,5-dioxide (IIc).

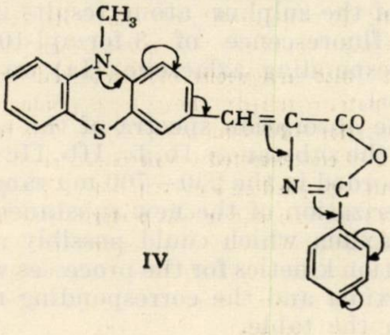
---

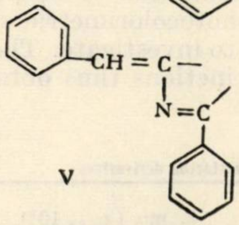
[9] J. S. McFadyen and. T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 584.

[10] D. A. Bassi, V. Deulofeu and F. A. F. Ortega, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 171 (1953).

The azlactone (Ia) shows a bathochromic shift of the characteristic band of about 100 mμ, as compared with the azlactone of the benzaldehyde, III.[10] This is due, obviously, to the presence of the phenotiazine nucleus in Ia and may be explained by the pronounced extension of the conjugated system as shown by formula IV, if one admits that the first and most characteristic band of azlactones of the type discussed, is generated by the conjugated system V, as proposed by Bassi and co-workers.[10] On the other hand, the absorption maxima shown by the azlactone (IIa) are hypsochromically shifted, an effect which is due to the electronegativity of the sulphone group which replaces in IIa the sulphide bridge of Ia; the overall effect remains still bathochromic, as compared with the phenyl-residue of III.


III


IV


V

Preliminary attempts to convert the phenotiazinyl azlactones into amino acids by reductive cleavage of the oxazolone rings with hydroiodic acid showed that in the case of 3-formyl-10-methyl-phenotiazine (Ia), the phenotiazine undergoes a degradation; indeed, under these conditions an intense evolution of hydrogen sulphide is observed. In exchange, in the case of the 5,5-dioxide (IIa), a product was obtained, which gives positive reaction to ninhydrine and displays the characteristic behaviour of the amino acids (the amphoteric character, the presence in the IR spectrum of vibrations assigned to $-COO^-$ and $-NH_3^+$, etc.). The results of the elementary analysis correspond to the expected substance, namely the 5,5-dioxide of 10-methyl-phenotiazin-3-yl-alanine (IIh) crystallized with a molecule of water. Nevertheless, further experimental work is necessary to clarify the problem of the reduction with hydroiodic acid of azlactone (IIa); it has to be firstly explained that we were not able to remove by usual methods the water molecule, whose presence seems to be indicated by the analyses, and that even after repeated recrystallizations, the product still contains a second component, which appears on paper chromatography and also gives positive reaction with ninhydrine.

Other chemical and physico-chemical properties of the azlactones of the phenotiazine series are being investigated in our laboratory, and the results will be reported in another paper.

EXPERIMENTAL [11]

3-Formyl-10-methyl-phenotiazine (Ib)

30 ml dimethyl-formamide were treated dropwise with 10 ml phosphorous oxychloride (under external cooling with ice), then with 20 g of 10-methyl-phenotiazine (Ic). The mixture was heated for 2 hours on a steam-bath, then poured on 500 g of ice. The pH was then adjusted to approx. 6 with an aqueous solution of sodium acetate (about 100 g of sodium acetate solved in 250 ml water required). The resinous product separated was extracted at room temperature with four portions of 200 ml toluene each. The toluenic extract was dried on anhydrous sodium sulphate, then concentrated by distillation under reduced pressure on a steam-bath to 200 ml, then chromatographed on a column with Al_2O_3 (Brockman III). The substance Ib was retained as a yellow ring. The elution was performed with toluene. The unreacted Ic is the first to leave the column and, being colourless, its presence is evidenced by the red-violet colour obtained when a drop of the eluate is dried on filter paper and exposed to bromine vapours. Usually Ic is completely removed before the aldehyde begins to come over. The fraction containing the substance Ib was evaporated to dryness under reduced pressure on a steam-bath and the residue was recrystallized from ethanol yielding 12 g (51 % of the theoretical) pure Ib. The physical constants are those reported in the literature. [6]

3-Carboxy-10-methyl-phenotiazine-5,5-dioxide (IId)

2 g Ib were suspended in 50 ml 20 % potassium hydroxide and treated under stirring with a solution of 7 g potassium permanganate in 70 ml of water. The mixture was boiled under continuous stirring for 1 hour. Towards the end of this interval, another portion of 1 g potassium permanganate was added. The hot solution was filtered, then acidified, and the substance IId precipitated. After recrystallization from 70 % ethanol, 1.3 g (56.5 %) IId were obtained, m.p. 286—287°, identical with that of the substance prepared by A. Burger and A. C. Schmalz [12] by another method.

3-Carboxy-10-methyl-phenotiazine-5,5-dioxide methyl ester (IIe)

2 g IId were suspended in 50 ml absolute methanol, the mixture saturated with gaseous hydrochloric acid, then heated on a steam-bath for 2.5 hours. During this operation the acid was gradually solved and the ester appeared as a white precipitate. After cooling, the product was filtered; 1.85 g (87 %) IIe, long plates, m.p. 187--188°, were thus directly obtained in pure state (cf. G. Cauquil and co-workers [13]). The substance can be recrystallized from xylene or acetone; it is very scarcely soluble in benzene, methanol or ethanol.

---

[11] The melting points were determined in capillaries and are uncorrected.

[12] A. Burger and A. C. Schmalz, *J. Org. Chem.*, **19**, 1841 (1954).

[13] G. Cauquil, A. Casadevall and E. Casadevall, *Compt. rend.*, **240**, 1997 (1955).

Hydrazide of 3-carboxy-10-methyl-phenotiazine-5,5-dioxide (IIf)

3 g IIe were refluxed for 4 hours on a steam-bath with 9 ml absolute ethanol and 9 ml 98—100% hydrazine hydroxide. After cooling, the precipitate was filtered and washed with 30 ml ethanol; 2.7 g (90%) pure IIf, colourless prisms, m. p. 225—226° (dec.) were obtained. The melting point of our product is by 20° higher than that reported in the literature.[18] The substance is insoluble in ethanol, acetone or benzene, but is dissolved by pyridine or dimethylformamide; it may be recrystallized from aqueous dimethylformamide (1 : 3).

$C_{14}H_{13}N_3O_3S$ (303.3) *Calcd.* C, 55.43; H, 4.32; N, 13.85. *Found* C, 55.84; H, 4.67; N, 14.04 %.

N'-Benzene-sulphonyl-hydrazide of 3-carboxy-10-methyl-phenotiazine-5,5-dioxide (IIg)

0.85 g IIf were suspended in 10 ml anhydrous pyridine and cooled with ice and salt. 0.9 ml Benzene-sulphonyl chloride were stepwise added, the reaction mixture left for 3 hours with ice cooling under occasional stirring, then poured on a mixture of 200 g ice and 20 ml concentrated hydrochloric acid. The separated precipitate was filtered after the melting of ice, washed with water, with diluted hydrochloric acid and again with water. The product thus obtained (1.2 g) was recrystallized from 100 ml isopentyl alcohol. The pure substance (0.87 g, 69%), white-cream coloured needles radiarily aggregated, melts at 227—228° (dec.). Soluble in dioxane, pyridine, hot acetic acid, insoluble in ethanol and acetone.

$C_{20}H_{17}N_3O_5S_2$ (443.3) *Calcd.* N, 9.48; S, 14.46. *Found* N, 9.55; S, 14.06 %.

3-Formyl-10-methyl-phenotiazine-5,5-dioxide (IIb)

0.8 g IIg and 10 ml ethylene glycol were heated in a 50 ml long-necked flask up to the boiling point of the solvent, then 0.7 g anhydrous sodium carbonate were added in a single portion. A violent emanation of gas was observed. The mixture was further boiled for 80 sec., then poured into 200 ml hot water. After cooling, 100 ml of a saturated sodium chloride solution were added, and the precipitate filtered. The obtained crude product (0.35 g, 88%) was dissolved in boiling glacial acetic acid, filtered and precipitated with water under addition of sodium acetate. The yellow-cream pure substance melts at 213—214°; insoluble in ethanol.

$C_{14}H_{11}NO_3S$ 273,3 *Calcd.* C, 61.52; H, 4.06; N, 5.12. *Found* C, 61.39; H, 4.04; N, 5.59%.

3-Formyl-10-methyl-phenotiazine azlactone (Ia)

1 g Ib, 0.75 g hippuric acid and 0.35 g anhydrous sodium acetate were intimately mixed in a jar. The mixture was transferred into a flask, treated with 1.4 ml acetic anhydride, then heated with care directly on a gas flame, until a red liquid is obtained, which usually resolidifies. The heating is then continued for 2 hours on a steam-bath, taking care to avoid the contact of the reaction mixture with water vapours. After cooling, the content of the flask was transferred on a filter with 10 ml ethanol, the precipitate crushed and washed with water for removing the sodium acetate. The recrystallization from 40 ml benzene yields 0.9 g (60%) pure Ia, orange needles m.p. 220°. Dioxane and acetone solve the substance; it recrystallizes from benzene or dimethylformamide and is poorly soluble in ether and ethanol. The benzenic solutions display a red fluorescence.

$C_{23}H_{16}N_2O_2S$ (384.4) *Calcd.* C, 71.86; H, 4.20; N. 7.29. *Found* C, 71.65; H, 4.10; N, 6.95%.

3-Formyl-10-methyl-phenotiazine-5,5-dioxide azlactone (*IIa*)

1) *By condensation.* The substance was prepared by following the procedure described above for Ia; 2 g IIb yielded 2.2 g (73%) azlactone. After recrystallization from 5 ml dimethylformamide, the pure yellow substance melts at 258–260°. It is very poorly soluble in ethanol, glacial acetic acid, benzene and xylene. Soluble in hot nitrobenzene.

$C_{23}H_{16}N_2O_4S$ (416.6) *Calcd.* C, 66.32; H, 3.88; N, 6.73. *Found* C, 67.12; H. 4.15; N, 6.77%.

2) *By oxidation.* 0.5 g Ia were dissolved in 100 ml boiling glacial acetic acid, 0.15 ml 29% hydrogen peroxide were added, the boiling continued for 0.5 hours then the operation was repeated. After cooling, 0.15 g (28%) IIa, m.p. 255–256°, separated. The mixed melting point with the substance prepared as described above (see 1) shows no depression; the IR spectra of the two products are identical.

5,5-Dioxide of 10-methyl-phenotiazine-3-yl-alanine (*IIh*)

2 g IIa, 1 g red phosphorous and 8 ml acetic anhydride were mixed in a flask fitted with refluxer; during 20 minutes 6 ml of 50% hydroiodic acid ($d = 1.56$) were stepwise added. During this operation, evolvement of heat was observed. The mixture was refluxed for further 3.5 hours; after cooling it was filtered, and the red phosphorous retained on the filter was washed with 20 ml glacial acetic acid. The filtrate and the acetic acid used were evaporated to dryness (on a steam-bath, under reduced pressure). The residue was treated with 80 ml water and the evaporation repeated under the same conditions. The newly-obtained residue was treated with 100 ml water and 100 ml ether, well stirred, and the insoluble parts were removed by filtration. The aqueous layer was separated, extracted with two portions of 100 ml ether each, then heated on a steam-bath with charcoal and a small amount of sulphite crystal, since the odour of ether disappears. After filtration, the solution was concentrated to 100 ml, cooled, neutralised (Congo red) with 15% ammonia, and left overnight at 0°. The separated product was filtered and washed with 8 ml water cooled with ice; 0.45 g crude amino acid was thus obtained. A recrystallization from 40 ml water yielded 0.39 g (20.5%) amino acid, white crystalline powder, m.p. 264–265° (dec.). The melting point depends on the heating rate. Soluble in acetic acid, recrystallizable from water and dimethyl-formamide; very little soluble in ethanol, acetone and dioxane. The product displays amphoteric behaviour and gives positive reaction with ninhydrine.

$C_{16}H_{16}N_2O_4S.H_2O$ (350.4) *Calcd.* C, 54.84; H, 5.18; N, 8.00. *Found* C, 54.71; H. 5.15; N, 7.68%.

Paper chromatography (on Wathman II paper) using the system n-butanol-acetic acid water (4 : 1 : 5) as a developer shows the presence of two components which may be evidenced by spraying the chromatogram with an ethanolic solution of ninhydrine (1%). Consequently, IIh does not represent a unitary product.

Instruments

The electronic spectra were recorded in chloroform on a DK-2A Beckmann spectrophotometer. For recording the IR-spectra, a double-beam Carl Zeiss Jena UR-10 spectrophotometer was used; the substances were prepared as KBr pellets.

Acknowledgement. The authors are indebted to Mrs. Dr. Maria Ionescu, who led the microanalytical determinations, and to Mrs. Felicia Teodor for recording the electronic spectra.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 1103–1109 (1965)

Revue Roumaine de Chimie, 10, 1111–1123 (1965)

DIE KINETIK DER THERMOLYSE VON HARNSTOFF UND DER DARAUFFOLGENDEN UMWANDLUNGEN. II[1]

REAKTIONSMECHANISMUS DER BILDUNG VON GUANIDIN, AMMELID, AMMELIN UND MELAMIN DURCH DIE THERMOLYSE DES HARNSTOFFS ALS SOLCHER

GEORGE OSTROGOVICH und RADU BACALOGLU

Aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Timişoara

Eingegangen am 15. März 1965

Die Thermolyse des Harnstoffs wurde in der Schmelze, im Temperaturintervall 160...210° untersucht, indem man die zeitlichen Variationen der Ausbeuten an Biuret, Cyanursäure, Guanidin, Ammelid und Ammelin bestimmte. Die Bildung des Guanidins aus Harnstoff als solchem wurde zum ersten Mal hierbei unmittelbar wahrgenommen und verfolgt. Angesichts der kinetischen Ergebnisse ist das Eintreten einer Abspaltung von Wasser aus Harnstoff, also einer zum Cyanamid führenden Reaktion sichergestellt worden. Diese Reaktion verläuft parallel mit der Desammonierung, die an sich schon längst bekannt war, aber bezüglich des Verlaufs der ihr nachfolgenden Vorgänge erst durch unsere erste Mitteilung endgültig geklärt worden ist. Schließlich wird der Bildungsmechanismus der im Titel erwähnten Verbindungen festgesetzt und der Beweis erbracht, daß diese Vorgänge kinetisch bedingt sind und nur bei Temperaturen oberhalb 300°, im geschlossenen System, eine thermodynamische Bedingtheit eintritt, dank welcher sich das System im Sinne der Bildung von Melamin entwickeln kann.

1. EINFÜHRUNG

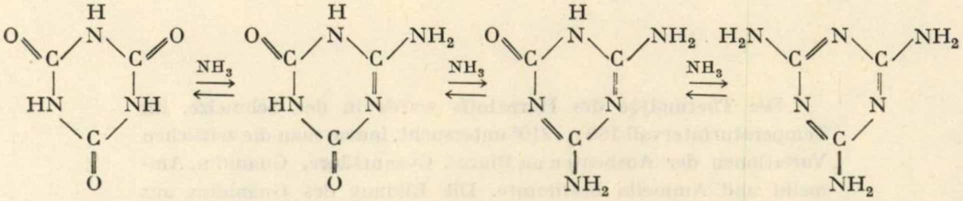
Das Studium der thermischen Zersetzung von Harnstoff bei hohen Temperaturen, vor allem unter dem Druck der durch die Zersetzung entstandenen Gase oder unter dem Druck von Ammoniak, das als solches in das System eingeführt wurde, gewann ab 1948 ein stetig wachsendes Interesse. Seither wurden in dieser Richtung zahlreiche Untersuchungen durchgeführt; die meisten sind durch Patente geschützt und verfolgen die Herstellung von Melamin, manchmal die der anderen Cyanurbasen — Ammelid und Ammelin — oder aber der Cyanursäure.

---

[1] I. Mitteilung: G. Ostrogovich, R. Bacaloglu, A. Nemeş und M. Moraru, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **8**, 59 (1961).

Es gibt in der Literatur auch einige Arbeiten, die sich besonders mit der Klärung des Bildungsmechanismus der Cyanurbasen beschäftigen; aber die Schlußfolgerungen dieser Arbeiten zeigen teilweise Widersprüche und sind im allgemeinen ungenügend begründet. Es sind dies die in Japan von Hideo Kinoshita, [2] in der UdSSR von Kasarnowski und Malkina [3] und an der ETH Zürich unter der Leitung A. Guyers von E. Lienhard [4] und P. Giger [5] ausgeführten Arbeiten.

Kinoshita deutet die Ergebnisse seiner Untersuchungen indem er annimmt, daß die Cyanurbasen im Sinne der folgenden Schemata nacheinander entstehen, also durch direkte Amidierung der Cyanursäure, die selbst als indirektes Ergebnis der primären Thermolyse von vornherein entsteht [6]:



Nachher haben sich dieser Auffassung sowohl P. Giger als auch S. N. Kasarnowski angeschlossen, die in ähnlicher Weise die experimentellen Ergebnisse ihrer eigenen Arbeiten deuteten. Außerdem wurde derselbe Mechanismus auch von anderen Autoren als bewiesen angenommen. [7, 8, 9]

Eine andere, hypothetisch schon im vorigen Jahrhundert von E. Drechsel vorgeschlagene Reaktionsfolge [10] verwirklicht sich nach P. Giger bei relativ niederen Temperaturen, während bei höheren die Bildung der Cyanurbasen in der zuerst angeführten Weise stattfinden soll. Dieser Umwandlungsweg umfaßt vorerst eine Deshydratation des Harnstoffs zu Cyanamid, parallel mit seiner Desammonierung zu Cyansäure:

---

[2] H. Kinoshita, *Rev. Phys. Chem. Japan*, **23**, 1 (1953); **24**, 19 und 67 (1954); **25**, 34 (1955); bzw. *Chem. Abstr.*, **49**, 340 und 14007 (1955); **50**, 1041 und 7114 (1956).

[3] S. N. Kasarnowski und N. I. Malkina, *Zhurn. priklad. Khim.*, **30**, 490 (1957); **31**, 452 (1958).

[4] E. Lienhard, „Beitrag zur Kenntnis der thermischen Zersetzung von Harnstoff", Dissertation ETH Nr. 2344 Zürich, 1954.

[5] P. Giger, „Zum Reaktionsmechanismus der Bildung von Melamin aus Harnstoff", Dissertation ETH Nr. 2755, Zürich, 1958.

[6] Leider ist es uns unmöglich gewesen die Originalveröffentlichungen zu erhalten. Unsere Auskünfte darüber rühren deshalb nur von den Zentralblättern und von den Arbeiten anderer Autoren her, die darauf hinweisen.

[7] M. Mihailov und H. Alaminov, *Khim. Prom.*, **1961**, 319 und 805.

[8] A. Brenman und M. Weinberg, *Rev. Chim.* (*Bucureşti*), **12**, 652 (1961).

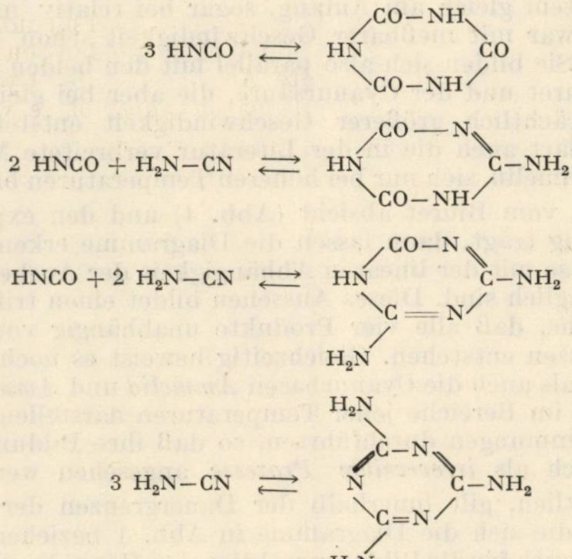
[9] Z. Jezic, *Croatica Chim. Acta*, **34**, 203 (1962).

[10] E. Drechsel, *J. prakt. Chem.* (2), **11**, 302 (1875).

$$H_2N-CO-NH_2 \rightleftarrows NH_3 + HN=C=O$$

$$H_2N-CO-NH_2 \rightleftarrows OH_2 + H_2N-C\equiv N$$

Darauf finden gemischte Trimerisierungen dieser zwei Primärprodukte statt, die zur Bildung von Ammelid und Ammelin führen, genau wie die einheitlichen Trimerisierungen die Cyanursäure, bzw. das Melamin gemäß den folgenden Gesamtschemata geben[5]:



Die vorliegende Arbeit bildet einen Teil der Untersuchungen, die wir in der Absicht unternommen haben, den Mechanismus der Thermolyse des Harnstoffs und der aufeinanderfolgenden Reaktionen gänzlich zu klären. Die von uns einleitend im Temperaturintervall 130...175° durchgeführte Untersuchung dieses Prozesses[1] wird hier dadurch ergänzt, daß wir die Vorgänge auch im Intervall 160... 210° verfolgten. Nachdem in der ersten Arbeit, an Hand kinetischer Messungen, der Mechanismus der Bildung des Biurets und der Cyanursäure geklärt wurde — ebenso, im von Halogenwasserstoffsäure katalysierten Prozeß, jener der Bildung des Triurets, welcher ohne derartige Katalyse nicht entsteht — war es der Zweck dieser Arbeit, unter kontrollierten Temperaturbedingungen die zeitlichen Veränderungen der Ausbeuten jener Produkte zu bestimmen, deren Bildungsgeschwindigkeit erst bei höheren Temperaturen meßbar wird. Außer dem Biuret und der Cyanursäure handelt es sich nämlich um das Guanidin, sowie um die Cyanurbasen Ammelid und Ammelin.

Es muß hervorgehoben werden, daß die Bildung von Guanidin bei der thermischen Zersetzung von Harnstoff als solchem – das heißt in Abwesenheit irgendwelchen fremden katalytischen Faktors – erstmalig bei dieser Gelegenheit ummittelbar festgestellt wurde.

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen sind in den Abbildungen 1–5 wiedergegeben.

Die Abbildungen 1, 2 und 3 zeigen, daß Guanidin, Ammelid und Ammelin im System gleich am Anfang, sogar bei relativ niederen Temperaturen und zwar mit meßbarer Geschwindigkeit schon bei ungefähr 160° erscheinen. Sie bilden sich also parallel mit den beiden anderen Produkten, dem Biuret und der Cyanursäure, die aber bei gleichen Temperaturen mit beträchtlich größerer Geschwindigkeit entstehen (Abb. 4 und 5). Das erklärt auch die in der Literatur verbreitete Meinung, daß Ammelid und Ammelin sich nur bei höheren Temperaturen bilden können.

Wenn man vom Biuret absieht (Abb. 4) und den experimentellen Fehlern Rechnung trägt, dann lassen die Diagramme erkennen, daß die Versuchsergebnisse mit der linearen Abhängigkeit der Ausbeuten von der Zeit völlig verträglich sind. Dieses Aussehen bildet einen triftigen Beweis eben der Tatsache, daß alle vier Produkte unabhängig voneinander, in parallelen Prozessen entstehen. Gleichzeitig beweist es noch, daß sowohl die *Cyanursäure* als auch die Cyanurbasen *Ammelid* und *Ammelin* gänzlich stabile Produkte im Bereiche jener Temperaturen darstellen, in welchem wir unsere Bestimmungen durchführten, so daß ihre Bildungsreaktionen in diesem Bereich als *irreversible Prozesse* angesehen werden müssen.

Wie ersichtlich, gilt innerhalb der Dauergrenzen der thermischen Zersetzung, auf die sich die Diagramme in Abb. 1 beziehen, die gleiche Schlußfolgerung auch für die Bildungsreaktion der Guanidinsalze. Tatsächlich ist das Guanidinsalz (im gegebenen Falle eigentlich das Carbonat!) bis 200° auf diese Dauer noch stabil, anders gesagt kann die Gegenreaktion praktisch noch vernachlässigt werden. Das muß hier unterstrichen werden, da—wie aus der Literatur bekannt ist und auch von uns im Rahmen anderer, eben zu diesem Zweck angestellten Versuche geprüft wurde – bei Verlängerung der Erwärmung oberhalb 170° die Guanidinsalze doch eine Zersetzung, also die Umkehrung dieser Bildungsreaktion erleiden.

Was das Biuret anbetrifft (Abb. 4), erscheint es ebenso wie aus unserer ersten Arbeit klar, daß dem Bildungsprozeß dieser Verbindung eine Zersetzung derselben folgt, die umso schneller stattfindet, je höher die Temperatur ansteigt.

In Anbetracht dieser Aspekte, kann man die Bildung des Guanidins und darauffolgend jene der Cyanurbasen nur dann verstehen, wenn man annimmt, daß neben der Desammonierung des Harnstoffs, als schon bekannte Anfangsreaktion einer Folge die wir in unserer ersten Arbeit von neuem untersucht und endgültig geklärt haben,[1] in unabhängiger

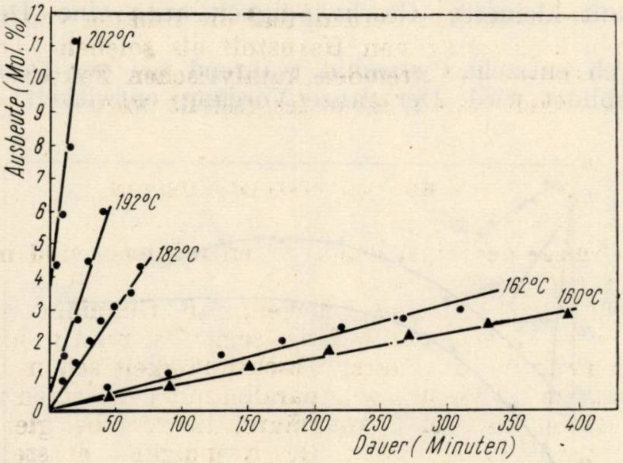


Abb. 1. — Ausbeute an Guanidin als Funktion der Zeit, bei verschiedenen Temperaturen.

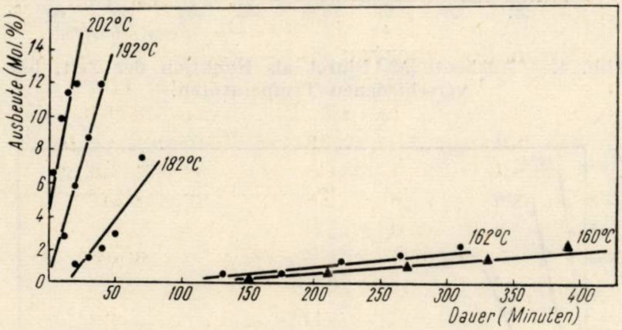


Abb. 2. — Ausbeute an Ammelid als Funktion der Zeit, bei verschiedenen Temperaturen.

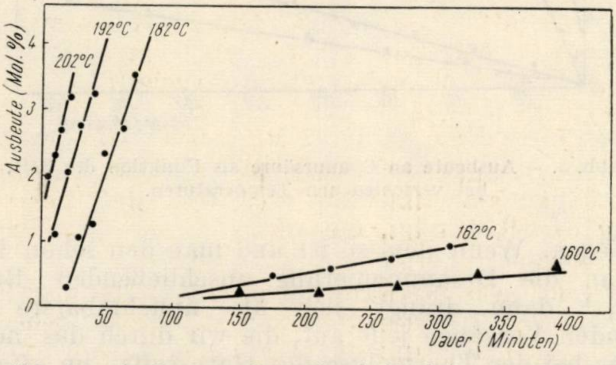


Abb. 3. — Ausbeute an Ammelin als Funktion der Zeit, bei verschiedenen Temperaturen.

Weise aber mit kleinerer Geschwindigkeit auch eine Deshydratation stattfindet.

Hierdurch entsteht Cyanamid, während bei der Desammonierung Cyansäure gebildet wird. Der ganze Vorgang entwickelt sich also auf

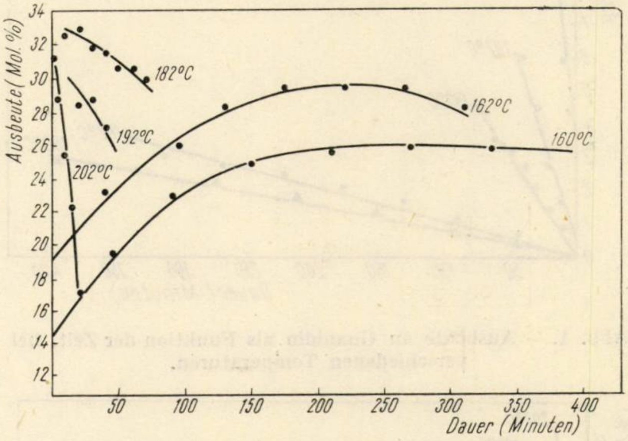


Abb. 4. — Ausbeute an Biuret als Funktion der Zeit, bei verschiedenen Temperaturen.

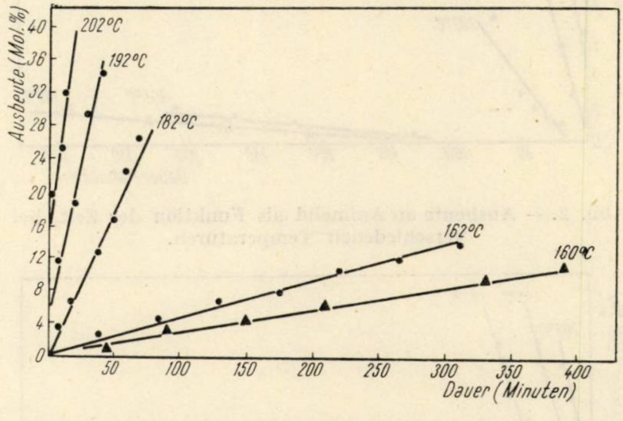
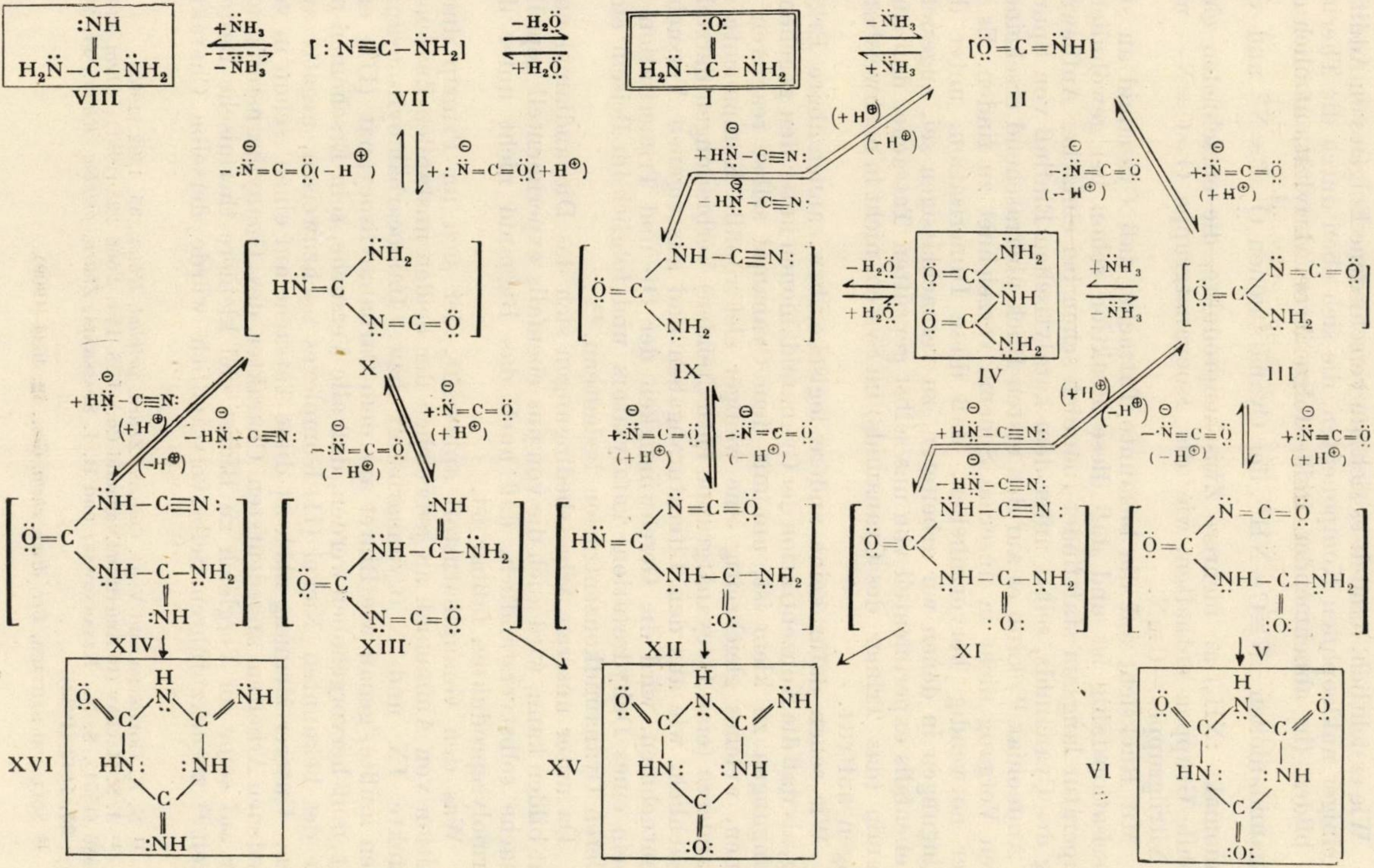


Abb. 5. — Ausbeute an Cyanursäure als Funktion der Zeit, bei verschiedenen Temperaturen.

diesen zwei Wegen. Wenn dem so ist und man den schon festgestellten Verlauf der an die Desammonierung anschließenden Reaktionsfolge berücksichtigt, [1] dann drängt sich als annehmbarste Vorstellung der nachfolgenden Vorgänge jene auf, die wir durch das nebenstehende Gesamtbild der bei der Thermolyse des Harnstoffs, im offenen System, hervorgerufenen Reaktionsfolgen wiedergeben.

Gesamtbild

der bei der Thermolyse des Harnstoffes als solcher, im offenen System hervorgerufenen Reaktionsfolgen


VIII
VII
I
II
+NH3
−NH3
−H2O
+H2O
(+H⊕)
(−H⊕)
X
IX
IV
III
XIV
XIII
XII
XI
V
XVI
XV
VI

Die umrahmten Formeln sind die der isolierbaren Produkte, während die in Klammern den nicht isolierbaren oder wenigstens auf gewöhnlichen chemisch-analytischen Wegen, in der Schmelze nicht fassbaren Produkte sind.

Wie ersichtlich, handelt es sich um verschiedene Folgen von Additionen einiger nukleophilen Komponenten, die sich eben durch die Thermolyse bilden (in abnehmender Reihenfolge ihrer Aktivität, nämlich der Cyanamidanionen $:N{\equiv}C{-}\underset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}H^{\ominus}$, der Cyanatanionen $\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot|}{O}}{=}C{=}\underset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}^{\ominus}$ und des Ammoniaks $:NH_3$) an mehrere Zwischenprodukte, die entschieden elektrophile Gruppen enthalten, wie die Isocyanatgruppe $O{=}C{=}N{-}$ und die Nitrilgruppe $-C{\equiv}N$.

Mit Rücksicht auf die bekannte Tatsache, daß Cyanamid an sich dimerisationsfähig ist und daß diese Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam stattfindet (nämlich schon bei einfacher Aufbewahrung des Cyanamids, selbst unter dem katalytischen Einfluß von Spuren von Ammoniak [11]) kann es auf den ersten Blick überraschend erscheinen, diesen Vorgang nicht in unserem Schema verzeichnet zu finden. Es ist daher notwendig hervorzuheben, daß diese Dimerisation, unter den Bedingungen in denen wir arbeiteten, zu vernachlässigen sei, angesichts der ebenfalls experimentell von uns selbst geprüften Tatsache, daß auch Melamin (das Trimer des Cyanamids) im System nicht in nachweisbaren Mengen auftritt.

Wir sehen dafür keine andere logische, bzw. annehmbare Erklärung, als daß die Konzentration der Cyanamidanionen unter den gegebenen Bedingungen zu klein ist, um mit dem Cyanamid selbst reagieren zu können, welches gleichzeitig eine weniger elektrophile Komponente als die anderen (eine Isocyanatgruppe enthaltenden) Verbindungen darstellt. Tatsächlich, wie aus den Literaturangaben und aus eigenen Versuchen zu entnehmen, wird die Geschwindigkeit der Di- und Trimerisation im Beisein eines Dehydratations katalysators und folglich im Beisein einer größeren Cyanamidkonzentration bedeutend. [12]

Da unter unseren Arbeitsbedingungen sich das Dicyandiamid noch nicht bilden kann, wird auch die von uns ebenfalls experimentell geprüfte Tatsache selbstverständlich, daß auch das Biguanid nicht unter den Thermolyseprodukten faßbar ist.

Was den Guanylharnstoff anbetrifft, der sich im Prinzip durch Addition von Ammoniak an jedwelchen der beiden unstabilen Zwischenprodukte IX und X (Cyanharnstoff bzw. Iminocarbamoylisocyanat) bilden müßte, genau wie Biuret aus dem Carbamoylisocyanat (III) entsteht, muß hervorgehoben werden, daß alle Versuche, sein Erscheinen mit Hilfe des bekannten Nickel (II)-Komplexes nachzuweisen, negativ ausfielen. Unserer Meinung nach ist diese Tatsache auf einen schon in verschiedenen Arbeiten angedeuteten Charakter des Guanylharnstoffs und zwar auf seine im Vergleich zu Biuret viel kleinere thermische Beständigkeit [13] zurückzuführen. Selbstverständlich würde derselbe Charakter sicherlich auch im Falle des Biguanids seine Bildung ebenfalls ausschließen,[14] wenn dies nicht schon von Vornherein durch die oben erwähnten Faktoren (Unterdrückung der Cyanamid-Dimerissation) bewirkt würde.

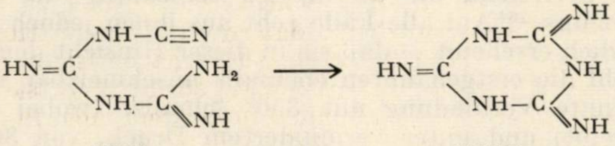
---

[11] N. A. Goldberg und V. G. Crolov, *Zhurn. priklad. Khim.*, **35**, 1592 (1962).

[12] J. S. Mackay (to American Cyanamid Co.), U.S. Pat. 2 566 228 (1951); *Chem. Abstr.*, **45**, 2586 (1951). S. N. Kasarnowski und R. I. Spasskaia, *Zhurn. priklad. Khim.*, **34**, 2079 (1961); **35**, 1842 (1962).

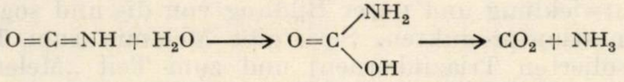
[13] Söll und Stutzer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **42**, 4534 (1909).

Wir wollen zuletzt noch bemerken, daß die Auffassung, nach welcher die unmittelbaren Vorläufer der triazinischen Endprodukte die acyclischen Komponenten V, XI, XII, XIII und XIV sind, derzeit sehr gut begründet erscheint und zwar nicht nur theoretisch,[1] sondern auch auf einer besonders einleuchtenden experimentellen Grundlage. Wir weisen diesbezüglich auf die vor kurzem durchgeführte Synthese von Cyanbiguanid (XVII) hin, die in den Formen des Nitrats und – in alkalischem Medium – der charakteristischen Ni^{2+}- und Cu^{2+}-Komplexe erhalten wurde. Diese Verbindung erweist sich als solche gar nicht isolierbar, gerade wegen ihrer schnellen, spotanen Umwandlung in Melamin (XVIII)[15].



XVII XVIII

Was den primären Vorgang der Deshydratation des Harnstoffs anbetrifft, ist es augenscheinlich und bekannt, daß das entstandene Wasser die Zersetzung einer äquimolaren Menge von Cyansäure in CO_2 und NH_3 bewirkt:



$$O{=}C{=}NH + H_2O \longrightarrow O{=}C\begin{matrix}NH_2\\ OH\end{matrix} \longrightarrow CO_2 + NH_3$$

Dies ist, gemäß der von uns hier entwickelten Theorie, der Verlauf des gesamten Vorgangs im offenen Gefäß. Wir müssen aber hervorheben, daß es – wegen der kinetischen Bedingtheit, welcher das Reaktionssystem im Anfangsstadium unterworfen ist – auch im geschlossenen Gefäß, mit oder ohne Ammoniakzugabe, nicht anders geschehen kann. Tatsächlich, wie unsere eigenen kinetischen Messungen und ebenfalls die anderer Autoren zeigen, wird die Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung des Harnstoffs bei 200° übersteigenden Temperaturen so groß, daß sein Vorhandensein im System unmöglich wird. Letzteres kann daher nur die beständigen Produkte enthalten: die Cyanursäure (VI), die beiden zwischenstufigen Cyanurbasen (XV und XVI), sowie – bei beschränkter Dauer – kleinere Mengen von Guanidinsalzen. In Wirklichkeit sind, wie bekannt und wie auch von uns schon hervorgehoben wurde, die Bildungsreaktionen der drei in Betracht kommenden Cyanurverbindungen bis gegen 300° praktisch noch irreversibel. So ist die Umwandlung des gesamten Systems selbst irreversibel, also kinetisch bestimmt.

---

[14] A. Smolka und A. Friedreich, *Monatsh.*, **10**, 95 (1889); **11**, 45 (1890).

[15] H. Beyer, H. Biling und Th. Pyl, *Z. Chem.*, **2**, 310 (1962).

Angesichts dieser Sachverhältnisse erscheint es klar, daß die Bildung von Melamin bei der Thermolyse des Harnstoffs nur dann möglich wird, wenn eine nachträgliche Umwandlung der anderen drei Cyanurverbindungen erfolgen kann.

Es ist seit längerer Zeit allgemein bekannt, daß die Cyanursäure bei höherer Temperatur sich zu Cyansäure depolymerisiert — ein reversibler Vorgang, der in geschlossenem System zu einem heterogenen Gleichgewicht zwischen der ersten, als unschmelzbarem Bodenkörper, und der zweiten, als Gasphase, führt. Wir stellten unter dynamischen Bedingungen fest, daß diese Zersetzung, d.h. der Partialdruck der Cyansäure schon bei 300° nachweisbar wird und nicht erst um 360°, wie aus einigen Hinweisen hervorgeht.[16a, 17]

Sehr unbestimmt und zum Teil sogar fragwürdig sind die Literaturangaben betreffend die thermische Zersetzung des Ammelids[16b] und des Ammelins.[16c] Auf alle Fälle geht aus ihnen jedoch hervor — wie es auch natürlich erscheint — daß sie in dieser Hinsicht dem Melamin[16d] ähneln, obwohl die erstgenannten ebenfalls unschmelzbar sind, während die letztgenannte Verbindung um 350° schmilzt (wobei sie zum Teil unzersetzt bleibt) und unter vermindertem Druck, von 300° an, sogar sublimiert werden kann (wie es scheint, wenigstens zum Teil, ebenfalls ohne Zersetzung[18a]).

Solange man *in offenem Gefäß* erhitzt, verläuft die Zersetzung der Cyanurbasen wenigstens zum Teil anders und zwar komplizierter als die der Cyanursäure, denn von 350° an im Falle des Melamins[16d] und, wie es scheint, von etwa 300° an im Falle des Ammelins,[16c] erfolgt sie unter Ammoniakentwicklung und unter Bildung von di- und sogar polynuklearen Kondensationsprodukten. So ergibt Melamin zum Teil „Melam" (mit zwei isolierten Triazinkernen) und zum Teil „Melem" (mit drei kondensierten Triazinkernen).[16e] Wir bemerken, daß die Bildung der zweiten Verbindung nur dann zufriedenstellend erklärt werden kann, wenn man annimmt, daß parallel mit dem erwähnten Prozeß teilweise auch eine Depolymerisation des Melamins stattfindet, unter Freisetzung von Cyanamid. Diese Depolymerisation wird übrigens direkt ersichtlich und gewinnt sogar präparative Bedeutung wenn man Melamin auf eine viel höhere Temperatur ($\geqslant 610°$) erhitzt.[18b]

Wenn man aber *in geschlossenem Gefäß* arbeitet und gleichzeitig NH_3 hinzufügt, dann wird die Desammonierung zurückgedrängt, desto mehr je größer die Massenwirkung des Ammoniaks wird,[16e] so daß die thermische Zersetzung praktisch ausschließlich durch die reversible Depolymerisation zu Cyanamid erfolgt. Es ist nicht einzusehen, warum das Ammelin und das Ammelid unter den gleichen Bedingungen sich anders verhalten würden. Mit anderen Worten erscheint es unzweifelhaft,

---

[16] E. M. SMOLIN und L. RAPOPORT, „s-Triazines and derivatives", Interscience Publishers Inc. New. York-London, 1959 : a) S. 21 ; b) S. 272 ; c) S. 284 ; d) S. 328, e) S. 329—330.

[17] „Handbook of Chemistry and Physics", 37-th ed. Chemical Rubber Publishing Co. Cleveland, Ohio, 1955—56, S. 872, Nr. 2965.

[18] AMERICAN CYANAMID COMPANY, „Melamine, an intermediate for the process Industries", Printed in U.S.A., 1958 : a) S. 7 ; b) S. 11.

daß die genannten Verbindungen dieselbe Zersetzung erleiden, zunächst unter Freisetzung von Cyansäure oder Cyanamid, oder aber teilweise von beiden, unter Aufstellung der oben erwähnten Polymerisations-Depolymerisations-Gleichgewichte, mit dem einzigen Unterschied, daß hier der Polymerisations-Depolymerisations-Vorgang einen gemischten Charakter hat, während im Falle des Melamins und der Cyanursäure derselbe Vorgang einheitlich verläuft.

Nun halten wir für sehr unwahrscheinlich, daß beim Erhitzen mit Ammoniak die Cyanursäure, das Ammelid und das Ammelin — unschmelzbare, nicht ohne Zersetzung flüchtige und in der Harnstoff — owie in der Melaminschmelze fast oder sogar vollständig unlösliche Verbindungen — einer direkten Amidierung praktisch zugänglich seien, sogar unter den drastischen Bedingungen, bei welchen diese hypothetischen Reaktion für die Bildung des Melamins nach der Meinung der anfangs erwähnten Autoren verantwortlich zu machen sein soll, also in geschlossenem Gefäß und oberhalb 300°, wo übrigens, wie gesagt, sich diese Verbindungen selbst zu zersetzen beginnen.

Andererseits ist es nicht zu ersehen, warum der Umwandlungsvorgang, der von Cyansäure über Harnstoff zu Cyanamid führt und der von P. Giger zu recht bei weniger hohen Temperaturen als einzig möglicher Vorgang angesehen wird, bei Temperaturen oberhalb 300° nicht mehr stattfinden sollte, wo die Monomeren auf Kosten der Trimeren immer mehr bevorzugt werden.

In Wirklichkeit ist es klar, daß bei diesen höheren Temperaturen sich die thermodynamische Bedingtheit geltend macht, dank welcher die Mitwirkung einer Ammoniakkonzentration die Verschiebung des Gleichgewichts im Sinne der Bildung von Cyanamid bewirken kann.

Betreffend die Massenwirkung des Ammoniaks ist übrigens noch zu bemerken, daß sie auch ein Anwachsen der Konzentration der Cyanamidanionen bewirken muß, gleichzeitig mit dem Anwachsen seiner Gesamtkonzentration und dem parallelen Abfallen jener der Cyansäure. So wird diese fortschreitend aus der Konkurrenz mit Cyanamid für die Anionen der Letzteren ausgeschlossen und insgesamt muß die zum Melamin führende Di- und Trimerisierung des Cyanamids selbst bevorzugt werden.

Also werden durch Temperaturerhöhung und Konzentrationsvergrößerung von Ammoniak solche Bedingungen geschaffen, in welchen die Melaminausbeute vorwiegend wird, wie nicht nur die schon angeführten Arbeiten,[2–5, 7–9] sondern auch die ganze diesbezügliche Patentliteratur zeigt.

Versuchsergebnisse, die entschieden zugunsten dieser Theorie des Vorgangs sprechen, können z. B. in der Dissertation von P. Giger[5] gefunden werden, der die Bildung von Melamin auf dem Wege der Reaktion von Cyanursäure, Ammelid und Ammelin mit NH_3 unter Druck verfolgte und fand, daß Melamin unter diesen Bedingungen nur bei Temperaturen oberhalb 300 ... 325° zwischen den Komponenten erscheint. Eben dies zwingt ihn zu schließen, daß bei kleineren Temperaturen die beiden anderen Cyanurbasen sich durch gemischte Trimerisierung der Cyansäure und des Cyanamids bilden müssen. Es ist ziemlich seltsam, daß Giger die obigen Erwägungen (und zwar die Tatsache, daß derselbe Mechanismus auch bei höheren Temperaturen besteht) nicht wahrnahm, sondern sich veranlaßt sah, seinerseits das Eintreten einer direkten Amidierung der Cyanursäure und nachfolgend der beiden zwischenstufigen Cyanurbasen anzunehmen.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

Kinetische Untersuchungen

Es wurde Harnstoff *p.a.* (inländischer Erzeugung) benützt, der 24 Std. im Vakuum über konz. Schwefelsäure im Exsikkator aufbewahrt wurde.

Für die bei 160° und 162° durchgeführten Messungen wurde die in unserer vorhergehenden Arbeit[1] beschriebene Vorrichtung verwendet.

Bei höheren Temperaturen benützten wir als Reaktionsgefäß ein Becherglas, das mit einem mechanischen Rührwerk und Thermometer versehen war und sich in einem Sandbad befand.

Nachdem der Harnstoff bei 132° geschmolzen war, folgte intensive Erwärmung, damit die Temperatur mit der größtmöglichen Geschwindigkeit bis zur Versuchstemperatur steige die dann mit einer Genauigkeit von ±2°C beibehalten wurde. Als Anfangsmoment wurde jener angenommen, in welchem die Versuchstemperatur erreicht wurde. Die Führung dieser Operation und zwar die Regelung des Wärmezuflusses (mittels eines Teclu-Brenners), so daß man nach raschem Erwärmen sofort eine gute Konstanz der für die kinetischen Messungen gewählten Temperatur erhalten kann, benötigt gewisse Handfertigkeit, die man nach einigen Vorversuchen gewinnt.

Es ist selbstverständlich, daß besonders bei höheren Versuchstemperaturen der Harnstoff bis zur Erreichung derselben schon im beträchtlichen Maße Umwandlung erleidet. Deswegen und auch weil der Wärmezufluß in der angegebenen Weise nicht ganz genau wiederholt werden kann, sind die absoluten Ergebnisse sehr schwer reproduzierbar. Der Verlauf der Kurven, die uns die Veränderungen der Ausbeuten an verschiedenen Produkten wiedergeben, wird trotzdem befriedigend beibehalten, so daß die Ergebnisse der verschiedenen Meßreihen vergleichbar sind und es möglich bleibt, zu einer zusammenhängenden Deutung derselben zu gelangen, wie dies weiter oben gezeigt wurde.

Für die analytischen Bestimmungen wurden der Schmelze von Zeit zu Zeit Proben entnommen, bis das System aufhörte homogen, d. h. eigentlich genügend flüssig und gleichmäßig zusammengesetzt zu sein[1].

Analytische Bestimmungen

a) *Nachweis und Bestimmung von Guanidin.* Zu aliquoten Teilen der wäßrigen Lösungen, die durch Behandlung der Proben mit verdünnter Essigsäure und nachträglichem Filtrieren durch eine Nutsche G_4 erhalten werden, fügte man eine gesättigte Lösung von Kalziumpikrat bei, gemäß dem in der Literatur beschriebenen Verfahren.[19] Das niedergeschlagene Guanidinpikrat wurde durch den Mischschmelzpunkt, den Brechungsindex der Kristalle (Methode der Flüssigkeitengemische, mit dem Pulfrichschen Refraktometer) und das IR-Spektrum (Spektrograph UR 10, Karl Zeiss, Jena) nachgewiesen.

Die Bestimmung des Niederschlages wurde gravimetrisch durchgeführt.[19]

---

[19] C. Capitani und G. Gambelli, *Chimica e Industria*, **35**, 890 (1953).

b) *Die Cyanursäure und die Cyanurbasen* wurden mit Hilfe des von uns aufgestellten Verfahrens [20] bestimmt.

Wir nützen diese Gelegenheit um einen in der zitierten Arbeit [20] beim Abklopfen unterlaufenen Fehler richtigzustellen. Er betrifft die zur Berechnung des Prozentgehalts an verschiedenen Komponenten benutzten Formeln, welche mit teilweise vertauschten Faktoren erschienen sind.

Wir geben hier die richtigen Gleichungen wieder :

Cyanursäure

$$\text{Cyur}\ \% = \frac{(G_1 + 0{,}0045\,.\,V_1)0{,}5058}{G} \cdot 100$$

Melamin

$$M\ \% = \frac{(G_2 + 0{,}0045\,.\,V_2)0{,}4942}{G} \cdot 100$$

Ammelid

$$\text{Ad}\ \% = \left[\frac{2\,\dfrac{G''}{127{,}5} - (n_1 f_1 - n_2 f_2)\,\dfrac{1}{25.1000}}{\dfrac{G''}{127{,}5}} . G' + 0{,}050\,V_3 \right] \frac{100}{G}$$

Ammelin

$$\text{An}\,\% = \left[\frac{(n_1 f_1 - n_2 f_2)\,\dfrac{1}{25.1000} - \dfrac{G''}{127{,}5}}{\dfrac{G''}{127{,}5}} . G' + 0{,}032\,V_3 \right] \frac{100}{G}$$

Was die Bedeutung der verschiedenen Symbole anbelangt, siehe die betreffende Arbeit. [20]

c) *Biuret.* Er wurde wie in der ersten Mitteilung, nach dem von uns aufgestellten Verfahren bestimmt. [21]

---

[20] G. Ostrogovich und R. Bacaloglu, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baza Cercetări Şti. Timişoara*, **9**, 273 (1962).

[21] G. Ostrogovich und R. Bacaloglu, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baza Cercetări Şti. Timişoara*, **7**, 277 (1960).

Revue Roumaine de Chimie, 10, 1125–1135 (1965)

DIE KINETIK DER THERMOLYSE VON HARNSTOFF UND DER DARAUFFOLGENDEN UMWANDLUNGEN. III[1]

THERMODYNAMISCHE UND KINETISCHE ANALYSE DER DESAMMONIERUNG UND DER DESHYDRATATION DES HARNSTOFFS IN SEINER SCHMELZE UND MECHANISMUS DIESER PRIMÄRREAKTIONEN

GEORGE OSTROGOVICH und RADU BACALOGLU
Aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Timişoara

Eingegangen am 14. April 1965

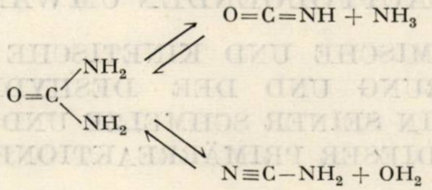
Unter Benutzung von vorhandenen thermodynamischen Daten werden die isotherm-isobaren Potentiale der Desammonierung und der Deshydratation des Harnstoffs berechnet. Daraus geht hervor, daß beide Primärreaktionen an sich thermodynamisch unmöglich sind. Daß sie trotzdem stattfinden, wird ihrer energetischen Kopplung mit den nachfolgenden Vorgängen zugeschrieben (welche tatsächlich negative, im absoluten Werte viel größere Potentiale aufweisen). An Hand der im zweiten Teil veröffentlichten Messungen wird eine kinetische Analyse durchgeführt und dabei gefunden, daß beide Reaktionen scheinbar nullter Ordnung sind. Indem man sie als einen durch eine allgemeine Säure(auto)katalyse bedingten Vorgang ansieht und auch der neueren Ergebnisse über die Struktur der Amidsalze mit Säuren Rechnung trägt, wird das doppelsinnige Verhalten des Harnstoffs in dieser Hinsicht, dank seiner Natur als Aminoformamid, herausgestellt. Auf dieser Grundlage wird ein Mechanismus dieser Reaktionen vorgeschlagen, der auch ihre Kinetik erklärt, als Folge des Auftretens von unbeständigen Zwischenprodukten, in unfaßbaren stationären Konzentrationen.

Im zweiten Teil dieser Untersuchungen[1] wurden in der Harnstoffschmelze kinetische Messungen ausgeführt, die uns erlaubten zu beweisen, daß die Thermolyse des Harnstoffs gleichzeitig in zwei Richtungen verläuft, und zwar mit größerer Geschwindigkeit im Sinne der Desammonierung (als an sich schon lange bekannter Vorgang, den auch wir im ersten

---

[1] II. Mitteil. : Siehe die unmittelbar vorhergehende Abhandlung in diesem Heft.

Teil[2] von neuem untersuchten und bezüglich der nachfolgenden Umwandlungen vollständig aufklärten), und mit kleinerer Geschwindigkeit im Sinne der Deshydratation (deren Möglichkeit von einigen Autoren bezweifelt und sogar kategorisch in Abrede gestellt wurde):



$$O{=}C(NH_2)_2 \rightleftharpoons O{=}C{=}NH + NH_3 \quad (A)$$

$$O{=}C(NH_2)_2 \rightleftharpoons N{\equiv}C{-}NH_2 + OH_2 \quad (B)$$

Gleichzeitig wurde die sich sowohl mit den theoretischen Erwägungen als auch mit den experimentellen Tatsachen im Einklang ergebende Ansicht über den weiteren Reaktionsgang festgelegt, wobei sich die verschiedenen isolierbaren Produkte bilden, wie: Biuret, Guanidin, Cyanursäure und Cyanurbasen (Ammelid und Ammelin). Wir erinnern hier an die Tatsache, daß die Bildung von Guanidin aus Harnstoff *als solchem* erstmalig von uns bei dieser Gelegenheit unmittelbar beobachtet und untersucht wurde.

Im Interesse einer weiteren Vertiefung dieser Untersuchungen trachteten wir die wesentlichen, thermodynamischen und kinetischen Aspekte dieses komplexen Vorgangs genauer kennen zu lernen, sowie seinen Mechanismus zu deuten.

THERMODYNAMISCHE ANALYSE

Um den vorgeschlagenen Verlauf der Thermolyse von Harnstoff bestätigen zu können und vor allem die Möglichkeit der Gleichzeitigkeit der zwei Umwandlungen (A) und (B), als primäre, parallele Reaktionen zu überprüfen, war es notwendig eine vollständige thermodynamische Berechnung dieser beiden Vorgänge auszuführen.

Tatsächlich wurde eine derartige Berechnung bis jetzt noch nicht durchgeführt, sicherlich auch weil die notwendigen thermodynamischen Daten erst in letzter Zeit bekannt geworden sind.

Die einzige Seite, die einer genügend exakten thermodynamischen Berechnung unterzogen wurde, ist die Reaktion (B), also die (vom Autor als hypothetisch angesehene) Deshydratation.[3] Hinsichtlich dieser Rechnung müssen wir jedoch bemerken, daß die Auslegung ihrer Ergebnisse von einem prinzipiellen Irrtum behaftet ist und daß sie gleichzeitig ein theoretisches Mißverständnis in sich birgt. Tatsächlich vergleicht man hier den rechnerisch ermittelten Wert des Teildrucks des Wassers mit dem experimentell bestimmten Zersetzungsdruck, ohne zu beachten, daß der letztere jedenfalls eine Summe darstellt, in welche zumindest auch noch der Teildruck des Ammoniaks eingeht. Andererseits wird aus diesem Vergleich thermodynamischer Größen eine kinetische Schlußfolgerung gezogen und zwar in dem Sinne, daß die Deshydratation des Harnstoffs unmöglich wäre, da noch bevor diese stattfinden könnte der Harnstoff sich bereits gänzlich in Ammoniak und Cyansäure zersetzt haben würde.

---

[2] I. Miteil.: G. Ostrogovich, B. Bacaloglu, A. Nemes und M. Moraru, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **8**, 59 (1961).

[3] E. Lienhard, „Beitrag zur Kenntnis der thermischen Zersetzung von Harnstoff". Dissertation ETH Nr. 2344, Zürich, 1954, S. 27 f.

Um die beabsichtigte vollständige Berechnung ausführen zu können, gingen wir von den grundlegenden thermodynamischen Werten der in Frage kommenden Komponenten — Harnstoff, Cyansäure, Ammoniak, Cyanamid und Wasser — aus, die wir der Literatur entnahmen, wobei wir gegebenenfalls von verschiedenen Werten jene auswählten, welche uns vertrauenswürdiger erschienen. Diese Angaben sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Thermodynamische Größen

Verbindung	Bildungswärme aus den Elementen $H_{f\,298}^{\circ}$ Kcal/Mol	Entropie S_{298}^{0} Cal/Grad. Mol	Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur cal
Harnstoff $H_2N-CO-NH_2$ (flüssig)	−77,5[4]	30,1[5]	$C_p = 4{,}18 + 48{,}43 \cdot 10^{-3}T - 19{,}53 \cdot 10^{-6}T^2$ [3] (0...800°)
Cyansäure $O=C=NH$ (gasförmig)	−12,4[6]	56,92[7]	$C_p = 6{,}65 + 16{,}15 \cdot 10^{-3}\ T - 6{,}73 \cdot 10^{-6}\ T^2$ [8] (0...1250°)
Ammoniak NH_3 (gasförmig)	−11,04[9]	45,91[9]	$C_p = 5{,}92 + 8{,}96 \cdot 10^{-3}T - 1{,}76 \cdot 10^{-6}T^2$ [9] (0...1800°)
Cyanamid $N\equiv C-NH_2$ (flüssig)	+11,18[4]	34,42[4]	$C_p = 2{,}49 + 27{,}92 \cdot 10^{-3}\ T - 10{,}50 \cdot 10^{-6}T^2$ [3] (0...800°)
Wasser H_2O (gasförmig)	−57,80[9]	45,11[9]	$C_p = 6{,}89 + 3{,}28 \cdot 10^{-3}T - 1{,}76 \cdot 10^{-6}T^2$ [3] (0...1800°)

[4] J. H. PERRY, „Chemical Engineer's Handbook", 3. Auflage, 1950, S. 230...241 (zit. nach LIENHARD [3]).

[5] Da diese Größe nicht zwischen den von LIENHARD aus dem unter 4 zitierten Handbuch entnommenen zu finden war (vermutlich weil sie auch im letzteren nicht vorhanden ist), wurde sie von uns in bekannter Weise aus den anderen ebendort wiedergegebenen Größen berechnet.

[6] J. L. FRANKLIN, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1070 (1949).

[7] N. W. LUFT und OM. P. KHARBANDA, *J. Chem. Phys.*, **22**, 956 (1954).

[8] Von uns, nach den Angaben der unter 7 zitierten Arbeit, berechneter Ausdruck.

[9] C. D. NENIȚESCU und V. IOAN, „Manualul inginerului chimist", Bd. 2, Ed. Tehnică, Bukarest, 1952, S. 1437...1578.

Für die *Desammonierung* hat die thermodynamische Berechnung folgende Werte ergeben:

$$H_2N-CO-NH_{2(liq)} \rightleftharpoons O{=}C{=}NH_{(g)} + NH_{3(g)}$$

$$\Delta H^0_{298} = +54{,}06 \text{ Kcal/Mol}$$

$$\Delta H^0_T = 52500 + 8{,}39\ T - 11{,}66\cdot10^{-3}T^2 + 3{,}68\cdot10^{-6}T^3 \text{ (cal)}$$

$$(T = 273\ldots1073°\text{K})$$

$$\Delta G^0_{298} = +32{,}37 \text{ Kcal/Mol}$$

$$\Delta G^0_T = 52500 - 23{,}0\ T + 11{,}65\cdot10^{-3}T^2 - 1{,}84\cdot10^{-6}T^3 - 8{,}39\ T \ln T \text{ (cal)}$$

$$(T = 273\ldots1073°\text{K})$$

Wie ersichtlich ist das isotherm-isobare Potential positiv. Die Berechnung weist darauf hin, daß es erst bei $T > 740°\text{K}$ (467°) negativ würde.

Für die *Deshydratation*:

$$H_2N-CO-NH_{2(liq)} \rightleftharpoons N{\equiv}C-NH_{2(liq)} + H_2O_{(g)}$$

$$\Delta H^0_{298} = +30{,}88 \text{ Kcal/Mol}$$

$$\Delta H^0_T = 30040 + 5{,}20\ T - 8{,}62\cdot10^{-3}T^2 + 2{,}42\cdot10^{-6}T^3 \text{ (cal)}$$

$$(T = 273\ldots1073°\text{K})$$

$$\Delta G^0_{298} = +16{,}16 \text{ Kcal/Mol}$$

$$\Delta G^0_T = 30040 - 19{,}4\ T + 8{,}62\cdot10^{-3}T^2 - 1{,}21\cdot10^{-6}T^3 - 5{,}20\ T \ln T \text{ (cal)}$$

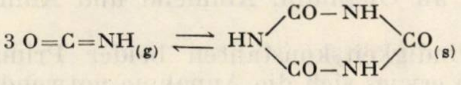
$$(T = 273\ldots1073°\text{K})$$

Also ist auch diese Reaktion durch ein positives isotherm-isobares Potential gekennzeichnet. Die Berechnung zeigt, daß es erst bei $T > 630°\text{K}$ (357°) negativ würde.

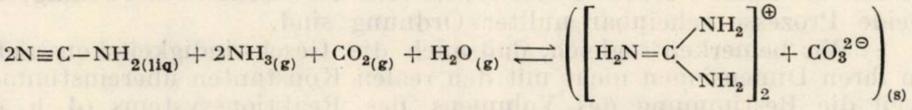
Folglich sind im Temperaturbereich, in welchem wir die Thermolyse des Harnstoffs untersuchten, beide Reaktionen thermodynamisch unmöglich. Daß sie trotzdem stattfinden, ist ohne Zweifel auf ihre energetische Kopplung mit den nachfolgenden Reaktionen zurückzuführen, die im Gegenteil negative, im absoluten Werte erheblich größere isotherm-isobare Potentiale aufweisen.

Da keine vollständigen thermodynamischen Angaben für die Endprodukte vorhanden sind, müssen wir uns in dieser Richtung mit der

Berechnung der Reaktionsenthalpien der folgenden zwei Vorgänge begnügen:



$\Delta H^0_{298} = -127{,}9$ Kcal/Mol[10]



$$2N{\equiv}C{-}NH_{2(liq)} + 2NH_{3(g)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons \left(\left[H_2N{=}C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right]^{\oplus}_2 + CO_3^{2\ominus}\right)_{(s)}$$

$\Delta H^0_{298} = -80{,}65$ Kcal/Mol[11]

Wenn man berücksichtigt, daß die isotherm-isobaren Potentiale dieser Reaktionen im absoluten Werte schon bei 298°K und noch viel mehr bei den Temperaturen unserer thermolytischen Versuche größer sein müssen, und wenn man noch in Betracht zieht, daß auch die energetische Bilanz der Bildung der anderen Endprodukte (Biuret und Cyanurbasen) ebenfalls sehr günstig ausfallen muß, dann wird es klar, daß eine Kompensation der den zwei Primärprozessen entsprechenden Werte reichlich stattfindet. Damit ist bewiesen, daß eine parallele Abwicklung der Desammonierung und der Deshydratation des Harnstoffs, entgegen der in der Literatur behaupteten Meinung, thermodynamisch möglich ist.

Da die Bildung der Cyansäure und des Cyanamids nur dank ihrer energetischen Kopplung mit jenen Reaktionen stattfindet, durch welche sich beide Verbindungen sofort weiter umwandeln, geht es ebenso klar hervor, daß diese in der Schmelzphase, im offenen System, keine auf den gewöhnlichen chemisch-analytischen Wegen feststellbaren Konzentrationen erreichen können.

In unserer ersten Mitteilung [2] haben wir gezeigt, daß die Konzentration der Cyansäure in der Harnstoffschmelze jedenfalls unterhalb 0,005% bleibt. Wir fügen jetzt hinzu, daß auch neuere Versuche, um das Cyanamid als ein im wäßrig-ammoniakalischen Medium unlösliches Silbersalz nachzuweisen, negativ ausfielen.

KINETISCHE ANALYSE

Unter Zugrundelegung des im zweiten Teil dieser Untersuchungen [1] vorgeschlagenen Mechanismus und unter Beachtung des Umstandes, daß die Cyansäure und das Cyanamid in äußerst kleinen Konzentrationen im System verbleiben (was bedeutet, daß die primäre Thermolyse des Harnstoffs den langsamen geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang darstellt), wurde es möglich den Umwandlungsgrad des Harnstoffs einerseits in

---

[10] Von uns berechnet, auf Grund der Enthalpie der Bildung der Cyanursäure aus den Elementen: $\Delta H^0_{f298} = -165{,}1$ Kcal/Mol, nach P. LEMOULT, *Compt. rend.*, **121**, 351 (1895).

[11] Von uns berechnet, auf Grund der Enthalpie der Bildung des Guanidincarbonates aus den Elementen $\Delta H^0_{f298} = -232{,}22$ Kcal/Mol, nach H. M. HOFFMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1009 (1940).

Cyansäure, andererseits in Cyanamid, auf Grund der unmittelbaren Bestimmung der im betrachteten Zeitintervall erreichten Ausbeuten an Biuret und Cyanursäure, bzw. an Guanidin, Ammelid und Ammelin,[12] zu berechnen.

So konnten die Geschwindigkeitskonstanten beider Primärreaktionen bestimmt werden. Dabei erwies sich die Annahme notwendig, daß beide Prozesse scheinbar nullter Ordnung sind.

Wir bemerken sogleich, daß auch die Geschwindigkeitskonstanten in ihren Dimensionen nicht mit den realen Konstanten übereinstimmen, weil die Bestimmung des Volumens des Reaktionssystems (d. h. der Schmelze) nicht möglich ist, so daß die Änderungen seiner Zusammensetzung nicht in molaren Konzentrationen ausgedrückt werden können, sondern in molaren Verhältnissen zwischen dem gebildeten Produkt und dem ursprünglichen Harnstoff angegeben sind (daher die Dimension min^{-1} unserer Konstanten).

Da aber zweifelsohne angenommen werden darf, daß die Dichteänderungen der Schmelze während des komplexen Prozesses innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen bleiben, folgt, daß diese Geschwindigkeitskonstanten zu den realen Werten in einem linearen Proportionalitätsverhältnis stehen und infolgedessen ihre ganze Bedeutung beibehalten.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der Desammonierung und der Deshydratation des Harnstoffs

Temperatur	Zeit (min)	Desammonierung				Deshydratation			
		HNCO *	$k_{NH_3} \cdot 10^4$ min^{-1}			H_2NCN *	$k_{H_2O} \cdot 10^4$ min^{-1}		
			Gef.	Mittelwert	*Ber.*		*Gef.*	Mittelwert	*Ber.*
160±1°	60	41,5	6,94			4,5	0,752		
(433±1°K)	120	74,2	6,20	6,06	6,98	8,8	0,735	0,797	0,748
	180	99,0	5,50			15,0	0,835		
	240	134,0	5,60			20,7	0,866		
	45	49,2	10,9			6,5	1,44		
162±1°	90	94,4	10,5			10,2	1,14		
(435±1°K)	135	118,0	8,8	9,55	8,72	14,6	1,13	1,21	1,16
	180	144,0	8,0			19,9	1,11		
	10	67	67			11,7	11,7		
	20	138	69			26,2	13,1		
182±2°	30	167	56	67	62	30,5	10,2	11,8	12,4
(455±2°K)	40	238	60			42,8	10,7		
	50	360	72			57,4	11,5		
	60	469	78			79,8	13,3		

* Mol erhalten aus 10^3 Mol Harnstoff.

---

[12] Die diese Ausbeuten betreffenden experimentellen Daten gehen aus den Diagrammen der Abbildungen 1...5 hervor, die in der zweiten Mitteilung[1] enthalten sind.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Temperatur	Zeit (min)	Desammonierung				Deshydratation			
		HNCO	$k_{NH_3} \cdot 10$ min^{-1}			H_2NCN	$k_{H_2O} \cdot 10^4$ min^{-1}		
			Gef.	Mittelwert	*Ber.*		*Gef.*	Mittelwert	*Ber.*
192±2° (465±2°K)	10	178	178	172	155	31,6	31	28	32
	20	336	168			56,8	29		
	30	520	173			67,8	26		
	40	685	171			108,8	27		
202±2° (475±2°K)	5	157	314	333	377	31,8	64	62	70
	10	328	328			56,6	56		
	15	534	356			91,5	61		
	20	666	333			131,0	65		

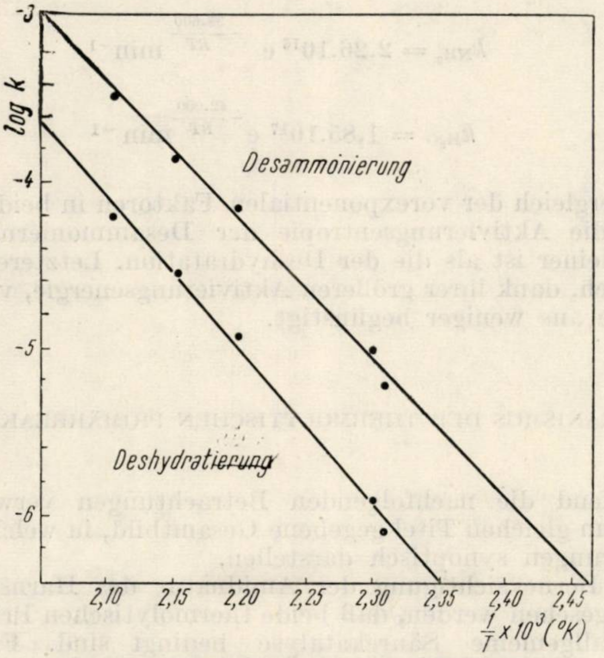


Abb. 1. — Abhängigkeit des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten von $1/T$.

In Abbildung 1 ist die Abhängigkeit des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten von $1/T$ wiedergegeben. Das Diagramm ermöglichte es uns die folgenden Beziehungen, welche diese Abhängigkeit ausdrücken, abzuleiten :

$$\log k_{NH_3} = 16{,}25 - 8400\,\frac{1}{T}$$

$$\log k_{H_2O} = 17{,}22 - 9220\,\frac{1}{T}$$

Diese Gleichungen (welche eine erste Annäherung darstellen) wurden auf Grund der in Tabelle 2 wiedergegebenen Versuchsangaben, durch das Verfahren der kleinsten Quadrate korrigiert [13] :

$$\log k_{NH_3} = 16{,}3554 - 8449\frac{1}{T}$$

$$\log k_{H_2O} = 17{,}2675 - 9183\frac{1}{T}$$

Also

$$k_{NH_3} = 2{,}26.10^{16}\, e^{-\frac{38.600}{RT}}\ \mathrm{min}^{-1}$$

$$k_{H_2O} = 1{,}85.10^{17}\, e^{-\frac{42.000}{RT}}\ \mathrm{min}^{-1}$$

Der Vergleich der vorexponentialen Faktoren in beiden Ausdrücken zeigt, daß die Aktivierungsentropie der Desammonierung sehr wahrscheinlich kleiner ist als die der Deshydratation. Letztere bleibt jedoch, wie ersichtlich, dank ihrer größeren Aktivierungsenergie, vom kinetischen Standpunkte aus weniger begünstigt.

MECHANISMUS DER THERMOLYTISCHEN PRIMÄRREAKTIONEN

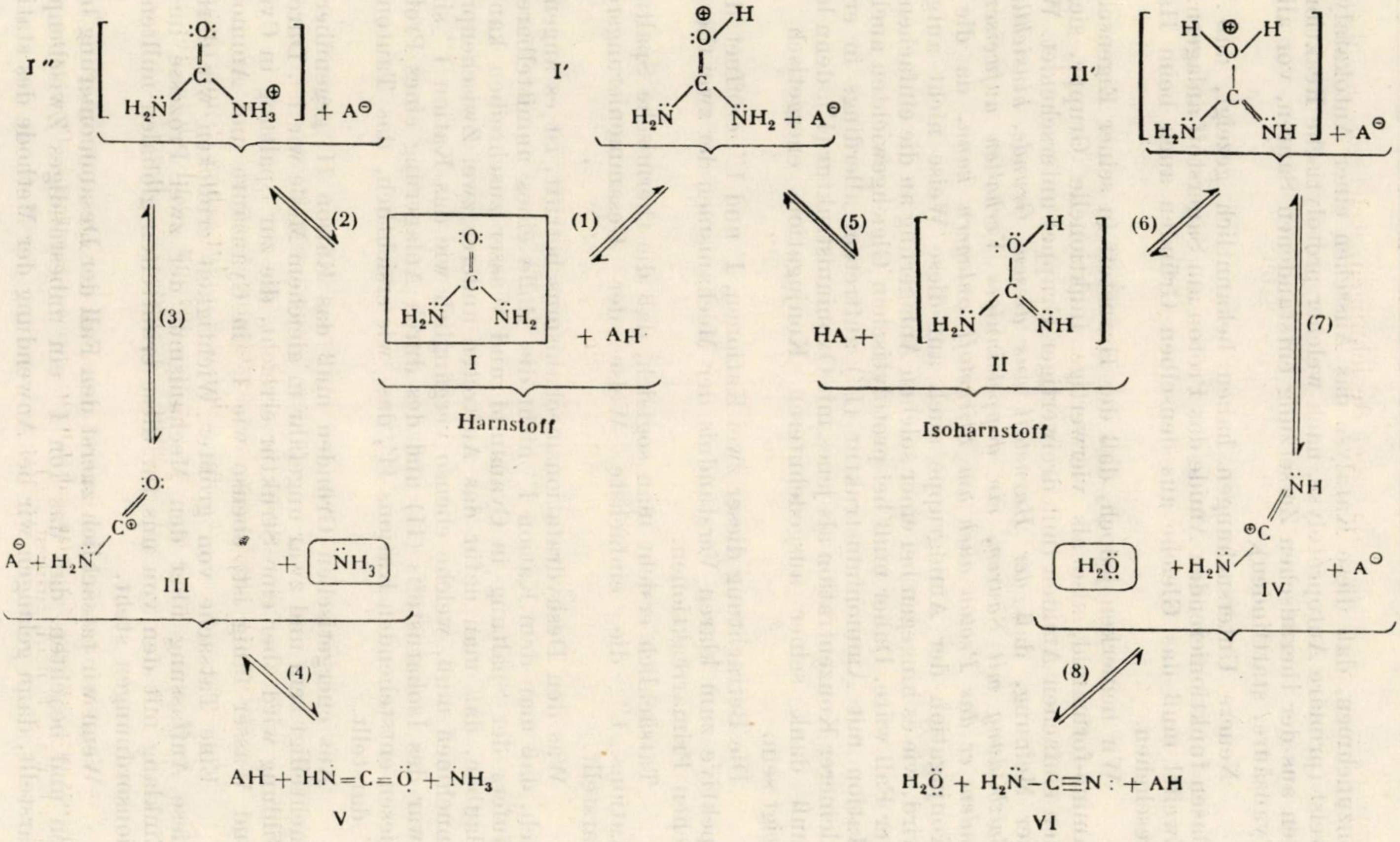
Betreffend die nachfolgenden Betrachtungen verweisen wir auf das unter dem gleichen Titel gegebene Gesamtbild, in welchem wir unsere Schlußfolgerungen synoptisch darstellen.

Unter Berücksichtigung der Amidnatur des Harnstoffs kann als gesichert angesehen werden, daß beide thermolytischen Primärreaktionen durch eine allgemeine Säurekatalyse bedingt sind. Für die in der Schmelze stattfindende thermische Zersetzung ist in erster Annäherung

---

[13] A. G. Worthing und J. Geffner, „Treatment of Experimental Data", John Wiley and Sons Inc. New York, Chapman and Hall Ldt, London. Rumänische Übersetzung aus dem Englischen. Ed. Tehnică, Bukarest, 1959.

Mechanismus der primären thermolytischen Reaktionen


I″
I′
II′
(1)
(2)
(3)
(4)
(5)
(6)
(7)
(8)
I
Harnstoff
II
Isoharnstoff
III
IV
V
VI
+ AH
HA +
+ A⊖
AH + HN=C=Ö + NH₃
H₂Ö + H₂N−C≡N : + AH

anzunehmen, daß diese Katalyse das Aussehen einer Autokatalyse aufweist (primäre Autoprotolyse, nach welcher protolytische Reaktionen mit den aus der thermischen Zersetzung entstandenen Säuren, vor allem der Cyansäure, stattfinden).

Neuere Untersuchungen haben bekanntlich gezeigt, daß die als Basen funktionierenden Amide das Proton am Sauerstoff anlagern. Ohne Zweifel muß das Gleiche aus denselben Gründen auch beim Harnstoff geschehen.

Wir bemerken jedoch, daß der Harnstoff in seiner Eigenschaft als Amino-formamid, also als vierwertige funktionelle Gruppe, sich von den einfachen Amiden (mit dreiwertiger Gruppe) unterscheidet. Wir sind der Meinung, daß *der Harnstoff aus diesem Grunde, hinsichtlich der Salzbildung mit Säuren, ein doppelsinniges Verhalten aufweisen muß, indem er das Proton auch am Stickstoff anlagern kann*, da die innere Konjugation der Amidgruppe auch auf diese Weise nicht aufgehoben wird, wie es hingegen bei einer solchen Anlagerung an die einfachen Amide der Fall wäre. Daher muß bei protolytischen Gleichgewichten auch dieses Kation mit Ammoniumstruktur (I″) auftreten, allerdings in erheblich kleinerer Konzentration als jenes mit Oxoniumstruktur (I′), denn letzteres muß dank seiner ausgedehnteren Konjugation energetisch begünstigt sein.

Die Betrachtung dieser zwei Kationen, I′ und I″, eröffnet die Perspektive zum klaren Verständnis der Mechanismen der zwei thermolytischen Primärreaktionen.

Tatsächlich ersieht man sogleich, daß die thermische Spaltung des Kations I″ die einfachste Weise der Desammonierungsreaktion darstellt.

Was den Deshydratationsmechanismus betrifft, ist es augenscheinlich, daß man dem Kation I″ nicht die Rolle eines unmittelbaren Vorläufers der Spaltung in Cyanamid und Wasser zuschreiben kann. Wir glauben, daß man dafür das Auftreten anderer zwei Zwischenprodukte annehmen muß, welche ebenso vergänglich wie das Kation I″ sind und zwar des Isoharnstoffs (II) und des durch Anlagerung eines Protons an diesen entstehenden Kations II′, das, wie ersichtlich, das Tautomer von I′ darstellt.

Aus energetischen Gründen muß das Kation II′ gegenüber I′ benachteiligt sein und zwar ungefähr in gleichem Maße wie I″. Durch seine Bildung wird aber eine Struktur erreicht, die zur Spaltung in Cyanamid und Wasser fähig ist, ebenso wie I″ in Cyansäure und Ammoniak.

Eine Tatsache von größter Wichtigkeit erblicken wir darin, daß diese Auffassung über den Mechanismus der zwei Prozesse im vollen Einklang mit den von uns für diese ermittelten globalen nullten Reaktionsordnungen steht.

Wenn wir tatsächlich zuerst den Fall der Desammonierung betrachten und beachten, daß das Ion I″ ein unbeständiges Zwischenprodukt darstellt, dann gelangen wir bei Anwendung der Methode des stationären

Zustandes zu folgendem Ausdruck für die Bildungsgeschwindigkeit der Säure V. :

$$\frac{d[V.]}{dt} = \frac{k_2 \cdot k_3}{k_{-2} + k_3} [I.] [AH]$$

Da die Reaktion (2) und die ihr entgegengesetzte rasche protolytische Vorgänge sind, während die Thermolyse (3) sicherlich einen viel langsameren Vorgang darstellt, ergibt sich $k_3 \ll k_{-2}$. Infolgedessen wird :

$$\frac{d[V.]}{dt} = \frac{k_2 \cdot k_3}{k_{-2}} [I.] [AH]$$

Auf Grund des Massenwirkungsgesetzes ist :

$$\frac{k_2}{k_{-2}} [I.] [AH] = [I.'']_{\text{Gl.gew.}}$$

Daraus

$$\frac{d[V.]}{dt} = k_3 \ [I.'']_{\text{Gl.gew.}}$$

Da die Konzentration $[I.'')_{\text{Gl.gew.}}$ sehr gering und stationär ist, ergibt sich, daß die Geschwindigkeit d[V.]/dt selbst konstant ist, was mit den Ergebnissen der kinetischen Messungen im Einklang steht.

Ähnliche Beziehungen, die zum gleichen Ergebnis führen, bestehen augenscheinlich auch im Falle der Deshydratation, mit dem einzigen Unterschied, daß hier eine Reihe von unbeständigen Zwischenprodukten I′, II und II′ auftreten, die sich durch die raschen protolytischen Reaktionen (1), (5) und (6) voneinander bilden.

Revue Roumaine de Chimie, 10, 1137–1141 (1965)

SUR LA STRUCTURE DU POLYACRYLONITRILE OBTENU EN SOLUTIONS CONCENTRÉES DE CHLORURE STANNIQUE

RADU VASILIU et PROFIRA GOSPODARU

Institut de Chimie de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Filiale de Jassy. Laboratoire de Radiochimie

Reçu le 9 mars 1965

On a essayé d'éclaircir la structure du polymère polyacrylonitrile-stannium. Le produit a été obtenu par la polymérisation de l'acrylonitrile en solution de chlorure stannique à 60%. Les résultats obtenus à l'aide des isotopes radioactifs, ainsi que les données spectrophotométriques, nous ont permis de déterminer la quantité totale de stannium retenu par le polymère, de même que la nature des liaisons chimiques. C'est ainsi que, pour une sixième partie du stannium total lié par liaisons covalentes, les autres cinq sixièmes parties présentent des liaisons coordinatives.

La photopolymérisation de l'acrylonitrile en solutions concentrées de sels inorganiques a été étudiée dans une série de travaux. [1–2] Plusieurs auteurs [3–5] ont étudié le mécanisme de polymérisation des monomères vinyliques dans des conditions différentes d'irradiation en utilisant divers initiateurs de polymérisation.

Dans ce travail, nous nous sommes proposé d'effectuer la photopolymérisation de l'acrylonitrile en solutions concentrées de chlorure stannique et d'établir la structure du produit ainsi formé et la nature de la liaison chimique du stannium fixé sur le polymère. A cette fin, nous avons utilisé le chlorure stannique marqué (Sn-113-123) et nous avons déterminé la quantité totale de stannium dans le polymère et la nature de sa liaison chimique en tenant compte du comportement du polymère dans diverses réactions chimiques.

Le rapport entre le stannium lié chimiquement au polymère et celui additionné nous a permis d'établir la longueur probable de la chaîne du polymère.

---

[1] Cr. Simionescu, D. Feldman et F. Şandru, *Vysokomol. Soedineniya*, **5**, 460, (1963).
[2] Cr. Simionescu, D. Feldman, F. Şandru et A. Liga, *Mat. Plastice*, **2**, 77, (1964).
[3] F. Takemura, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **35**, 9, 1562, (1962).
[4] F. Takemura, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **35**, 7, 1073, (1962).
[5] A. Vatanabe, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **35**, 7, 1078, (1962).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La polymérisation de l'acrylonitrile en solutions concentrées de chlorure stannique 60%, en utilisant comme initiateur de polymérisation le milieu de réaction, a été réalisée en présence d'une source de radiation U.V. à des longueurs d'ondes de 2260—5790 Å, produites par une lampe « Thelta » de 300 W. Le rapport des volumes de monomère-solution de chlorure stannique a été de 1/15, le temps d'irradiation 4 heures, la température 20±0,5°. La solution visqueuse obtenue après l'irradiation a été précipitée dans une solution de HCl 10%, obtenant ainsi le polymère polyacrylonitrile-stannium, (PAN-Sn). Le produit a été lavé avec de l'eau jusqu'à la neutralisation et séché à 60°C — conditions de préparation établies par Cr. Simionescu et ses collaborateurs. [2]

Le polymère présente une structure fibreuse et friable, fait qui nous a permis de le transformer en poudre. L'acide chlorhydrique et le chlorure stannique, non réactionnés ont été éliminés par lavages successifs.

Pour la détermination du taux total de stannium et de chlore dans le polymère, nous avons utilisé Sn-113-123 et Cl-36. Les mesures de radioactivités pour les deux isotopes ont été réalisées directement dans les solutions initiales et finales à l'aide du compteur pour liquides du type « Vakutronik » 430.

La conversion déterminée par les mesures de radioactivité est de 68%.

Le but de nos recherches a été de déterminer la constitution du polymère et la nature de la liaison de l'atome de stannium dans ce produit. Ainsi, nous avons étudié parallèlement le comportement du polyacrylonitrile (PAN) et PAN-Sn (ce dernier préparé dans notre laboratoire), en milieux acide, alcalin et neutre avec divers cations : Ca, Zn, Sn Hg, marqué avec Ca-45, Zn-65, Sn-113-123, Hg-203.

Nous avons mis en contact des quantités déterminées de PAN et PAN-Sn, et des solutions de cations mentionnés ci-dessus et nous avons constaté que le PAN ainsi que le PAN-Sn réactionnent avec des petites quantités de cations qui peuvent être ensuite éliminés par lavage.

Aucune variation du rapport de stannium dans le polymère n'étant constatée, le fait nous mène à supposer qu'il s'agit d'un phénomène d'adsorption et non pas d'un transfert de cations entre le stannium et les autres atomes (tableau 1).

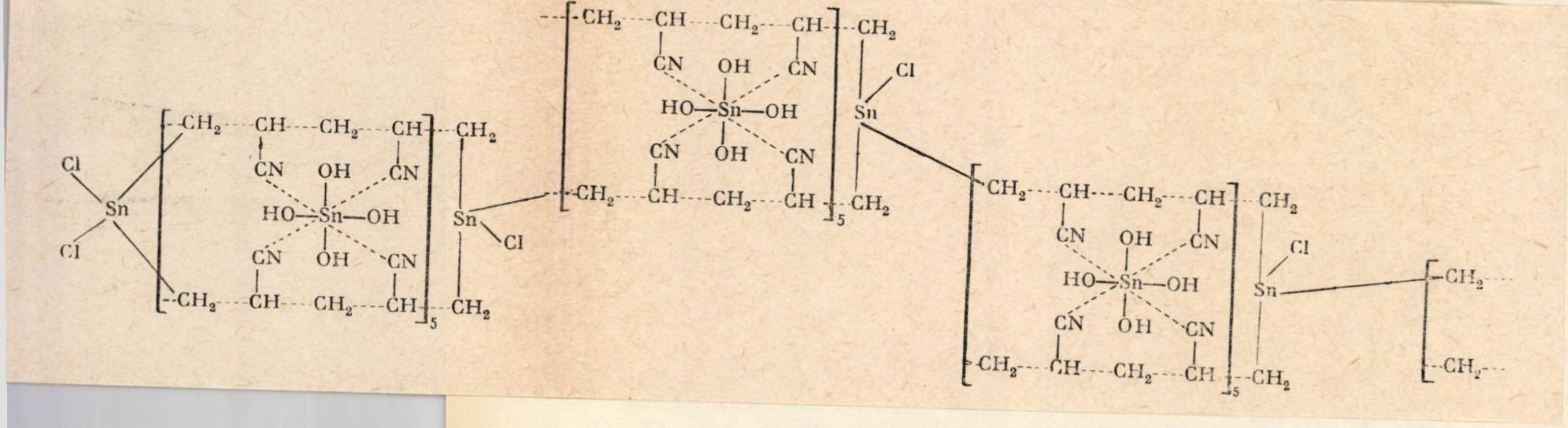
Tableau 1

L'adsorption des divers cations sur PAN et PAN-Sn en poudre

Réactants	La quantité de cation retenue par le polymère, en grammes %
PAN + Sn″	5,7
PAN + Hg″	4,6
PAN + Zn″	4,7
PAN + Ca″	2,1
PAN-Sn + Sn″	4,1
PAN-Sn + Hg″	7,2
PAN-Sn + Zn″	3,1
PAN-Sn + Ca″	1,8
PAN-Sn″ + Sn	4,3
PAN-Sn″ + Hg	7,2
PAN-Sn″ + Zn	6,6
PAN-Sn″ + Ca	2,8

atome de stannium de la chaîne, correspondent cinq groupements qui renferment cinq atomes de stannium liés coordinativement.

A la suite de ces considérations, nous proposons pour le polymère PAN-Sn, la structure illustrée par la formule suivante :



L'analyse élémentaire de notre produit indique les résultats présentés dans le tableau 2.

Tableau 2

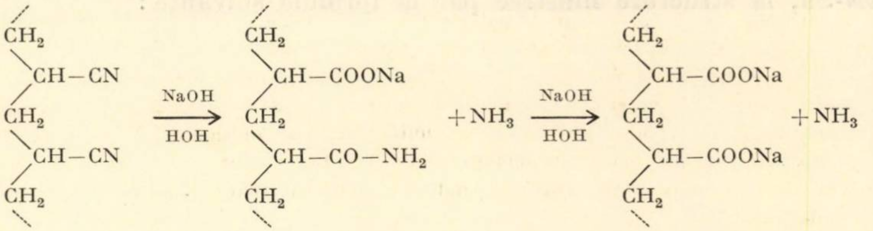
Elément	Quantité trouvée par analyse chimique et mesures de radioactivité	Quantité calculée théoriquement
Carbone	36,14	33,71
Stannium	33,80	32,70
Azote	11,85	12,90
Hydrogène	3,91	3,90
Chlore	2,19	1,60
Oxygène	12,11	14,19

Les résultats théoriques sont calculés par rapport au groupement moyen avec le poids 2177.

En comparant les résultats expérimentaux avec ceux théoriques, calculés d'après la formule, on constate leur concordance.

L'insolubilité du PAN-Sn dans des divers solvents usuels, ne nous a pas permis de déterminer le poids moléculaire. Calculé théoriquement le poids moléculaire est de 6. 10^4.

Le PAN peut être hydrolysé dans un milieu alcalin. Par l'hydrolyse totale on obtient une solution claire et incolore. La littérature[6] propose le mécanisme suivant pour l'hydrolyse du PAN en NaOH:



Dans les mêmes conditions expérimentales, l'hydrolyse totale du PAN est réalisée en quatre heures, tandis que pour une durée de temps trois fois plus grande, l'hydrolyse du PAN-Sn est incomplète, même si la réaction commence dès le début (réaction constatée par le changement de couleur).

Les mesures de la radioactivité du polymère, après séparation, lavage et séchage, indiquent que celui-ci retient approximativement 1/6e, c'est-à-dire 17,15% du stannium total inclus dans le polymère initial. Nous avons admis des liaisons différentes pour les atomes du stannium dans le polymère. Le polymère contient des atomes de stannium qui sont liés en chaîne et des atomes de stannium additionnés au groupement –CN.

Les déterminations spectrophotométriques effectuées en I.R. confirment les phases intermédiaires d'hydrolyse du PAN-Sn par la présence des groupements caractéristiques : –CN, $-CO^-$, $-COO^-$, =CH.

Les mesures de radioactivité ont été effectuées sur des échantillons solides à l'aide d'un compteur de type FH. L'erreur relative est de ±1,5%.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Il est certain[7-9] que le chlorure stannique est un initiateur de polymérisation, qu'il forme des chaînes généralement courtes et qu'il est fixé au bout de la chaîne.

Dans une série de travaux, on a constaté que les produits cyanméthyles du stannium, en solution alcaline, mènent à la destruction de la liaison Sn–C. Dans le cas où le groupement –CN est situé dans la position bêta ou plus loin par rapport à l'atome de stannium, l'hydrolyse de ce groupement se produit et elle conduit à la formation du groupement –COOMe.

L'atome de stannium des produits inorganiques peut additionner aisément au groupement –CN qui appartient à une substance organique.

Le rapport entre le stannium lie dans la chaîne du polymère et le stannium additionné au groupement –CN indique que, pour chaque

---

[6] E. Calvin Schildiznold, John Wiley, Vinyl and Related Polymers, p. 272 (1952).

[7] M. Van Der Kerk et J. G. A. Luipton, *J. Appl. Chem.*, **6**, 56, (1956).

[8] M. Van Der Kerk et J. G. X. Noltes, *J. Appl. Chem.*, **9**, 113, (1959).

[9] M. Lesbre et R. Buisson, *Bull. Soc. Chim. France*, **1957**, 1204.

CONCLUSIONS

1. Dans le présent travail, on a effectué la polymérisation de l'acrylonitrile en solutions concentrées de chlorure stannique marqué avec Sn113-123 et on a déterminé la conversion.

2. Par des analyses chimiques et radiochimiques, on a déterminé, quantitativement, les composants élémentaires du PAN-Sn.

3. Basés sur les comportements des produits intermédiaires dans divers milieux de réaction, nous avons proposé une structure pour le PAN-Sn.

4. La récupération de chlorure stannique de la solution résiduelle de polymérisation est quantitative.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 1137–1141 (1965)

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 1143–1149 (1965)

L'INFLUENCE DE CERTAINS IONS SUR L'ADSORPTION DE L'URANIUM PAR LES RÉSINES ÉCHANGEUSES D'IONS *)

SEVER TĂTARU

Ministère des Mines et de l'Energie Electrique, Direction des Métaux Rares

Reçu le 9 mars 1965

On examine l'influence des anions CO_3^{2-}, Cl^- et SO_4^{2-} sur l'adsorption de l'uranium par la résine échangeuse d'ions, du type base forte, AV-17, en conditions dynamiques. La présence des anions indiqués ci-dessus dans les solutions alcalines d'uranyl-carbonate provoque un abaissement de la capacité d'adsorption pour l'uranium, tant par l'adsorption de ces anions sur la résine, que par l'élution partielle de l'uranium adsorbé. Les capacités d'échange ont été déterminées jusqu'à la « fuite ». Dans les cas de la résine ayant initialement la forme OH^-, l'abaissement de la capacité peut être causé aussi par l'accroissement du pH pendant l'adsorption, l'uranium précipitant dans ces conditions comme uranate qui n'est pas adsorbé par la résine.

L'adsorption de l'uranium par les résines échangeuses d'ions est largement utilisée dans la technologie des minerais uranifères, mais seule l'adsorption de l'uranium des solutions acides, particulièrement des solutions sulfuriques, a connu une utilisation industrielle.

Il est probable que les premières recherches détaillées et systématiques sur l'adsorption de l'uranium des solutions alcalines ont été effectuées par Shankar et collab.,[1] qui ont démontré la possibilité de l'adsorption de l'uranium des pareilles solutions par les résines échangeuses d'ions du type base forte. Des recherches ultérieures ont confirmé et précisé les résultats obtenus. [2-5] Le procédé n'a pas reçu une utilisation dans l'industrie de l'uranium où l'on préfère la séparation de l'uranium par précipitation, les solutions obtenues après la lixiviation alcaline des minerais uranifères étant suffisamment pures pour conduire à des concentrés acceptables à l'affinage.

---

*) Travail effectué dans le cadre du Laboratoire des métaux rares et radioactifs de l'Institut de l'acier et des alliages, Moscou.

[1] J. Shankar, D. V. Bhatnagar et T. K. S. Murthy, An Ion Exchange Process for the Recovery of Uranium from Carbonate Leach Solutions. First United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Rapport 871, 1955.

La précipitation quantitative de l'uranium des solutions carbonatées se produit seulement dans les cas où la concentration de l'uranium dépasse 1 — 2 g/l. Tenant compte que la concentration de l'uranium dans les solutions industrielles obtenues après la lixiviation s'abaisse de plus en plus, au fur et à mesure de la liquidation des minerais riches, on peut attendre l'apparition de la nécessité du traitement aux résines échangeuses d'ions, des solutions obtenues après la lixiviation alcaline des minerais uranifères. De là, l'intérêt pour l'adsorption de l'uranium par les résines échangeuses d'ions des solutions alcalines, intérêt augmenté par les avantages de la lixiviation des minerais uranifères à l'aide de la soude en comparaison avec la lixiviation acide.

Antérieurement, on a étudié l'influence des anions dithyocarboniques et dithyophosphoriques sur l'adsorption de l'uranium des solutions alcalines par les résines échangeuses d'ions base forte des solutions alcalines, ces anions étant présents dans les solutions à la suite de la décomposition des réactifs de flottation utilisés pour la préparation préalable des minerais. [3] Les anions CO_3^{2-}, Cl^- et SO_4^{2-} sont aussi fréquemment présents dans les solutions dirigées à l'adsorption.

La présence de l'anion CO_3^{2-} dans ces solutions est inhérente dans les cas de la lixiviation à l'aide du carbonate de sodium ou d'ammonium ou du mélange carbonate-bicarbonate de sodium. Les anions SO_4^{2-} peuvent résulter, soit du $Cu\,SO_4$ utilisé comme catalyseur pour la lixiviation, [6] soit de la matière première, à la suite de l'oxydation des sulfures, présents toujours dans le minerai en quantités variables. Dans ce dernier cas, on a observé la conversion des sulfures en des combinaisons très dangereuses pour l'adsorption—les polythyonates .[7, 8] Quant aux anions Cl^-, ils peuvent

---

[2] P. Mouret, P. Pottier, P. Soudan et J. le Bris, Application de la lixiviation alcaline à l'extraction de l'uranium du schiste des Vosges. Deuxième Conférence internationale des Nations Unies sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques. Rapport 1253, 1958.

[3] S. Tătaru, *Rev. Minelor*, **6**, 260 (1963).

[4] E. G. Macchiaverna, Elution de l'uranium par le carbonate d'ammonium et le bicarbonate de sodium. Application à l'échange ionique en milieu alcalin. 6-e Congrès International de la Préparation des Minerais. Rapport 14D, 1963.

[5] E. Szabo, L. Bakos, B. Czegledi, M. Fodor et P. Müller, Recherches sur le traitement des minerais d'uranium en Hongrie. Troisième Conférence Internationale des Nations Unies sur l'utilisation de l'énergie nucléaire à des fins pacifiques. Rapport 450, 1964.

[6] M. A. De Sesa, P. J. Magno, M. E. Gardner et E. Dickerman, The Cupric Ammonium Reagent as an Oxidant in the Carbonate Leaching of Uraniferous Ores. Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Rapport 504, 1958.

[7] E. A. Nugent, The Chemistry of Poisons Associated with the Ion Exchange, « Uranium in South Africa », vol. 2, Johannesburg, 1958, pp. 177—191.

[8] D. A. Everest, E. Napier et R. A. Wells, Resin Poisons in Ion Exchange Recovery Processes. Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Rapport 101, 1958.

provenir dans la solution, soit à la suite de la recirculation des solutions de l'élution, soit du grillage au chlorure de sodium qui précède quelquefois la lixiviation des minerais uranifères.[9] Ci-dessous on présente les résultats de l'étude de l'influence des anions CO_3^{2-}, Cl^- et SO_4^{2-} sur l'adsorption de l'uranium par les résines échangeuses d'ions.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans les expériences, on a utilisé une résine échangeuse d'ions du type base forte, AV-17, et des solutions synthétiques d'uranyl-carbonate. L'adsorption a été étudiée dans des conditions dynamiques, en filtrant la solution sur un lit fixe de résine dans une colonne d'adsorption, d = 10 mm. On a utilisé, dans chaque expérience, 10 g résine séchée à l'air, ayant la granulométrie 0,2—0,9 mm. La résine, initialement en forme Cl^-, a été soumise à un traitement convenable pour la purification et pour la conversion sous forme de chlorure, ou d'hydroxide : sur la colonne contenant la résine on a filtré d'abord une solution 2% HCl jusqu'à l'épreuve négative pour le fer dans l'effluent (contrôle avec la thiocyanure d'ammonium), puis la résine a été lavée avec de l'eau distillée jusqu'à l'épreuve négative pour le Cl^- dans le filtré (contrôle avec une solution 1% $AgNo_3$). Cette opération terminée, les résines utilisables en forme Cl^- ont été considérées prêtes pour les expériences. Dans le cas des résines destinées à être utilisées en forme OH^-, le traitement a été continué en filtrant sur la colonne une solution 2% NaOH, jusqu'à l'épreuve négative pour l'anion Cl^- dans l'effluent, suivi par le lavage de la résine avec de l'eau distillée jusqu'à la réaction neutre dans l'effluent (contrôle avec la phénolphtaléine).

La solution utilisée a été préparée par la dissolution de l'uranate de sodium dans le carbonate de sodium en ajoutant à la solution obtenue les quantités désirées de carbonate, chlorure ou sulfate de sodium.

Les solutions ainsi préparées ont été filtrées sur la résine en titrant l'uranium dans l'effluent avec le vanadate d'ammonium.[10] Après la décélation du percement, la résine a été lavée dans la colonne avec de l'eau distillée en courant direct et en courant ascendant, séchée et brûlée. Dans la cendre, on a déterminé l'uranium.

Premièrement, on a étudié la résine en forme Cl^- dans les conditions suivantes : teneur initiale d'uranium dans la solution —0,4 g/l, vitesse de filtration —10 ml/min. On a considéré que l'uranium a percé la colonne de résine au moment où sa concentration dans l'effluent a constitué 5% de la concentration initiale. Dans les conditions de l'expérience, la concentration de l'uranium à la fuite a constitué 0,02 g/l.

La capacité d'adsorption jusqu'à la fuite a été exprimée comme le rapport entre la quantité d'uranium adsorbé et la quantité de la résine, en mgU/g résine. Les résultats obtenus pour la résine chargée en forme Cl^- et pour diverses concentrations d'anions dans la solution sont présentés dans les tableaux 1—3.

---

[9] J. J. Katz et E. Rabinowitch, « The Chemistry of Uranium », part I, McGraw-Hill, N. Y., 1951, Russian Translation, p. 100 (1954).

[10] Akademia Nauk SSSR, « Analititcheskaia Khimia Urana », Gosatomizdat, Moscou, 1961, p. 77—99.

Tableau 1

L'influence de l'anion CO_3^{2-} sur l'adsorption de l'uranium par la résine échangeuse d'ions AV-17 en forme Cl^-

Concentration en Na_2CO_3 g/l	Quantité d'U adsorbé mg	Capacité mgU/g
10	738,6	73,86
25	611,8	61,18
50	525,4	52,54
75	420,0	42,0
100	353,7	35,37
125	280,5	28,05
150	238,1	23,81

Tableau 2

L'influence de l'anion Cl^- sur l'adsorption de l'uranium par la résine échangeuse d'ions AV-17 en forme Cl^-

Concentration en NaCl g/l	Quantité d'U adsorbé mg	Capacité mgU/g
0,1	759,00	75,9
1,6	602,0	60,2
9,9	401,2	40,12
18,2	245,2	24,52
34,6	54,10	5,41

Tableau 3

L'influence de l'anion SO_4^{2-} sur l'adsorption de l'uranium par la résine échangeuse d'ions AV-17 en forme Cl^-

Concentration en Na_2SO_4 g/l	Quantité d'U adsorbé mg	Capacité mg U/g
0,5	608	60,8
1,0	531,2	53,12
2,0	450,7	45,07
5,0	369,0	36,9
10,0	271,1	27,11
15,0	180	18,0

L'influence des anions CO_3^{2-}, Cl^- et SO_4^{2-} sur l'adsorption de l'uranium par les résines échangeuses d'ions en forme OH^- a été étudiée d'une manière analogue. Dans ce cas, on a observé l'accroissement du pH dans l'effluent passé sur la colonne. Les résultats sont présentés dans les tableaux 4–6.

Tableau 4

L'influence de l'anion CO_3^{2-} sur l'adsorption de l'uranium par la résine échangeuse d'ions AV-17 en forme OH^-

Concentration en Na_2CO_3 g/l	Quantité d'U adsorbé mg	Capacité mgU/g
10	716	71,6
25	610	61,0
50	458,7	45,87
75	312,5	31,25
100	227,3	22,73
125	131,7	13,17
150	98,8	9,88

Tableau 5

L'influence de l'anion Cl^- sur l'adsorption de l'uranium par la résine échangeuse d'ions AV-17 en forme OH^-

Concentration en NaCl g/l	Quantité d'U adsorbé mg	Capacité mg U/g
0,1	702	70,2
1,6	587,1	58,71
9,9	359,8	35,98
18,2	204,5	20,45
34,6	58,0	5,8

Tableau 6

L'influence de l'anion SO_4^{2-} sur l'adsorption de l'uranium par la résine échangeuse d'ions AV-17 en forme OH^-

Concentration en Na_2SO_4 g/l	Quantité d'U adsorbé mg	Capacité mg U/g
0,5	564,3	56,43
1,0	517,5	51,75
2,0	431,8	43,18
5,0	352,6	35,26
10,0	240,4	24,04
15,0	156	15,6

Observation : La concentration du carbonate de sodium dans les solutions chlorurées et sulfatées (tableaux 2, 3 et 5, 6) a constitué 10 g/l.

ANALYSE DES RÉSULTATS

Dans les solutions d'uranyl-carbonate de sodium, l'uranium se trouve sous forme d'anion complexe $(UO_2(CO_3)_3)^{4-}$ qui peut être adsorbé par une résine échangeuse d'anions base forte :

$$4\,\overline{RCl} + UO_2(CO_3)^{4-} \longrightarrow \overline{R_4(UO_2(CO_3)_3)} + 4Cl^- \qquad (1)$$

ou

$$4\,\overline{ROH} + UO_2(CO_3)_3{}^{4-} \longrightarrow \overline{R_4(UO_2(CO_3)_3)} + 4OH^-, \qquad (2)$$

où R représente la carcasse de la résine, la phase résine étant indiquée par une ligne.

Quand, dans la solution, il n'y a pas d'anions qui peuvent être adsorbés par la résine concomitamment avec l'uranium, toutes les groupes actives de la résine seront occupées par l'uranium. Dans ces cas, la capacité de la résine pour l'uranium devrait être égale à la capacité de catalogue. Cette valeur n'a pas été atteinte dans les expériences ; une série de facteurs, tels que : la concentration de la solution en uranium, la granulométrie de la résine, la proportion de substance réticulaire, le degré de gonflement, etc. provoquent la variation de la capacité pratique, spécialement à la suite de l'influence que ces facteurs ont sur la cinétique de l'adsorption.

Au contraire, la présence d'autres anions dans la solution d'uranyl-carbonate provoque une diminution nette de la capacité d'adsorption pour l'uranium, ces anions occupant une bonne partie des groupes actifs de la résine. Quoique la capacité théorique d'échange ait une valeur constante, la capacité utile, pour l'uranium, sera diminuée dans ces cas, au fur et à mesure de l'adsorption de ces anions : plus l'adsorption de ces anions sera intensive, plus l'abaissement de la capacité pour l'uranium sera remarquable. Dans ces cas, les réactions suivantes auront place, au détriment de l'adsorption de l'uranium :

$$2\,\overline{RCl} + CO_3^{2-} \longrightarrow \overline{R_2CO_3} + 2Cl \qquad (3)$$

$$2\,\overline{RCl} + SO_4^{2-} \longrightarrow \overline{R_2SO_4} + 2Cl \qquad (4)$$

Dans ces conditions, on peut expliquer l'abaissement de la capacité pour l'uranium dans la présence des anions CO_3^{2-}, Cl^-, SO_4^{2-} par la « concurrence » que ces anions font à l'anion $(UO_2\,(CO_3)_3)^{4-}$ pour l'occupation des groupes actifs de la résine. C'est-à-dire, dans le système hétérogène résine-solution, les réactions (1) — (4) découlent directement, la proportion des groupes actifs occupés par chaque anion étant déterminée en fonction de l'affinité de la résine vers l'anion donné et de la concentration de celui-ci dans la solution à contacter.

Mais on peut envisager encore un mécanisme de la diminution de la capacité pour l'uranium dans la présence des anions CO_3^{2-}, Cl^-, SO_4^{2-}, ceux-ci remplaçant l'anion $(UO_2\,(CO_3)_3)^{4-}$ dans la résine provoquent une élution partielle :

$$\overline{R_4(UO_2(CO_3)_3} + 2CO_3^{2-} \longrightarrow 2\,\overline{R_2CO_3} + (UO_2(CO_3)_3)^{4-} \qquad (5)$$

$$\overline{R_4(UO_2(CO_3)_3)} + 4Cl \longrightarrow 4\,\overline{RCl} + (UO_2(CO_3)_3)^{4-} \qquad (6)$$

$$\overline{R_4(UO_2(CO_3)_3)} + 2SO_4^{2-} \longrightarrow 2\,\overline{R_2SO_4} + (UO_2(CO_3)_3)^{4-} \qquad (7)$$

Bien que, dans le cas donné, on n'ait pas étudié l'élution de l'uranium, on peut supposer que, pour les concentrations élevées des anions Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, ceux-ci remplaceront totalement l'uranium fixé sur les couches supérieures de la résine. L'excès d'uranyl-carbonate ainsi apparu dans la solution qui passe par la colonne, sera adsorbé dans les couches inférieures, libres, de la résine, ou accéléreront l'apparition de la fuite, comme on peut l'observer dans les cas des concentrations élevées de ces anions.

Ce phénomène se complique, pour la résine chargée en forme OH^- par la libération de ces anions dans la phase liquide. Dans le domaine des valeurs élevées du pH, l'uranium précipitera sous forme d'uranate qui n'est pas adsorbé par la résine,

$$2(UO_2(CO_3)_3)^{4-} + 6OH^- + 2Na \longrightarrow Na_2U_2O_7 + 6CO_3^{2-} + 3H_2O, \qquad (8)$$

ce qui peut expliquer l'abaissement plus rapide de la capacité d'adsorption de la résine chargée initialement sous forme OH en milieux carbonatés. Mais la précipitation quantitative de l'uranium aura lieu seulement dans les domaines très élevés du pH ($>11{,}6$), le complexe uranyl-carbonate étant suffisamment stable dans les solutions alcalines. [11]

---

[11] V. B. Shevtchenko et B. N. Sudarikov, « Tekhnologuia ourana », Gosatomizdat, Moscou, 1961.

CONCLUSIONS

1. La présence des anions CO_3^{2-}, Cl^- et SO_4^{2-} dans les solutions d'uranyl-carbonate a une influence négative sur l'adsorption de l'uranium des solutions alcalines par les résines échangeuses d'ions du type base forte, diminuant la capacité d'adsorption pour l'uranium.

2. L'abaissement de la capacité d'adsorption pour l'uranium s'explique par l'adsorption directe des anions CO_3^{2-}, Cl^-, SO_4^{2-} par la résine échangeuse d'ions ainsi que par l'élution partielle de l'uranium adsorbé par ces anions.

3. Dans le cas des résines échangeuses d'ions chargées initialement avec le contreion OH^-, l'accroissement du pH pendant l'adsorption provoque la précipitation de l'uranium sous forme d'uranate qui n'étant pas adsorbable par la résine conduit à l'abaissement de la capacité.

CONCLUSIONS

1. La présence des anions SO_4^{--}, Cl^- et NO_3^- dans les solutions d'uranyl-carbonate a une influence négative sur l'adsorption de l'uranium des solutions alcalines par les résines échangeuses d'ions du type base forte, diminuant la capacité d'adsorption pour l'uranium.

2. L'abaissement de la capacité d'adsorption pour l'uranium s'explique par l'adsorption directe des anions (NO_3^-, Cl^-, SO_4^{--}) par la résine échangeuse d'ions ainsi que par l'élution partielle de l'uranium adsorbé par ces anions.

3. Dans le cas des résines échangeuses d'ions chargées initialement avec le contre-ion OH^-, l'accroissement du pH pendant l'adsorption provoque la précipitation de l'uranium sous forme d'uranate qui n'étant pas adsorbable par la résine conduit à l'abaissement de la capacité.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 1151–1159 (1965)

RADIOLYSE DE L'ACÉTYLÈNE EN SOLUTION. III

L'ACTION DES RADIATIONS γ SUR LA SOLUTION AQUEUSE DE L'ACÉTYLÈNE; LE RÔLE DE L'HYDROGÈNE ET DE L'OXYGÈNE DANS LES CONDITIONS DYNAMIQUES

MARIA FITI et LUCIA TUDOR

Institut de Physique Atomique, Bucarest

Reçu le 19 mars 1965

On a étudié le rôle de l'oxygène et l'hydrogène dans les processus radiolytiques ayant lieu dans la solution aqueuse de l'acétylène, par barbotage de ces gaz et de l'acétylène dans l'eau tétradistillée en quartz, pendant l'irradiation. On a obtenu des résultats nouveaux permettant une meilleure compréhension du mécanisme complexe des processus d'oxydation et de polymérisation qui ont lieu dans ce système. On a déterminé encore les conditions expérimentales qui suppriment totalement la polymérisation radiolytique, les conditions de l'activation de l'oxydation en présence de l'oxygène et aussi les conditions de l'activation de la polymérisation en présence de l'hydrogène. Les résultats obtenus en ce qui concerne la nature et les rendements des produits de la radiolyse ont été utilisés pour l'élaboration de nouvelles hypothèses qui expliqueraient le mécanisme des réactions.

INTRODUCTION

L'étude de la solution aqueuse de l'acétylène, commencée en 1959 par P. G. Clay et collab. [1] et continuée par nous[2, 3], a mis en évidence la grande complexité de ce système et, par conséquent, la nécessité de continuer cette étude.

Dans le présent travail on a étudié le rôle des produits moléculaires de la radiolyse de l'eau H_2, H_2O_2, O_2 sur les processus radiolytiques, en utilisant la compétition des réactions de ces produits avec les produits radicaux de la radiolyse de l'eau, H, OH et avec l'acétylène.

---

[1] P. G. Clay, G. R. A. Johnson et J. Weiss, *J. Phys. Chem.*, **63**, 862 (1959).

[2] Maria Fiti, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 451 (1964).

[3] Maria Fiti, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 377 (1965).

Les résultats obtenus de cette façon sont très utiles à l'élucidation du mécanisme des transformations radiolytiques qui ont lieu et, en même temps, pour établir les conditions expérimentales de séparation des processus de radiolyse, pour l'éventualité de leur application.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'irradiation des solutions a été effectuée à l'aide d'un dispositif spécial qui a permis le barbotage simultané des deux gaz pendant l'irradiation. L'intensité de la dose, pour 750 ml de solution dans ce dispositif, déterminée par le dosimètre Fricke, a été de $(4{,}26 \pm 0{,}5)$, 10^{18} eV/ml.h pour une durée d'irradiation d'une heure.

L'acétylène, bien purifiée par des méthodes connues et les gaz purs, a été barbotée dans de l'eau tétradistillée en quartz, au débit déterminé.

En tenant compte des résultats obtenus dans les travaux antérieurs [2, 3], concernant l'influence du pH, on a travaillé ici avec des solutions acides, solution 0,4 N en H_2SO_4 Merck p.a. et en même temps avec des solutions neutres (pH $\sim$ 7) ; l'eau est tétradistillée.

Afin d'analyser les produits principaux obtenus par radiolyse (les peroxydes, les produits carbonyliques et les polymères), on a utilisé des méthodes adéquates.

La quantité totale des peroxydes a été ainsi déterminée par une méthode colorimétrique, en utilisant comme réactif le thiocéanate ferreux,[4] et la quantité de l'eau oxygénée, en utilisant comme réactif le sulfate de titane. [5] L'analyse a été effectuée avec le colorimètre type Ø 3 K-M.

Comme, dans le processus de la radiolyse, il peut se former différents produits carbonyliques outre le glyoxal, on a déterminé le nombre total des groupes carbonyle.

Pour une bonne précision des résultats, on a utilisé, pour ces produits, trois méthodes d'analyse, tant volumétriques que gravimétriques.[6, 7, 8]

Les produits carbonyliques séparés par la méthode gravimétrique sous forme de 2-4 dinitrophénylhydrasones ont été soumis aux séparations par chromatographie sur papier, en utilisant une méthode établie par nous suivant les indications de D.T. Meigh [9] et de Gasparić et Vecera qui sont cités dans notre travail antérieur. [2]

---

[4] A. C. Egerton, A. J. Everett, G. J. Minkoff, S. Rudraknachana et K. C. Saloja, *Analyt. Chim. Acta*, **10**, 422 (1954).

[5] G. M. Eisenberg, *Ind. and Engineering Chem., Analytical Ed.*, **15**, 327 (1943).

[6] S. Siggia, « Quantitative Organic Analysis via Functional Groups », John Wiley & Sons, New York, 1958, p. 31.

[7] I. Tănăsescu et M. Ionescu, « Lucrări practice de Chimie Organică », vol. II, Ed. Teh., Bucureşti, 1957, p. 214.

[8] G. Nettesheim, *Z analyt. Chem.*, **191**, 45 (1962).

[9] D. F. Meigh, *Nature*, **170**, 579 (1962).

La méthode de séparation a été élaborée sur un mélange des 2—4 dinitrophénylhydrazones du glyoxal, de la formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et de l'acétone, produits carbonyliques qui peuvent se former dans la radiolyse.

On a travaillé par la technique de chromatographie ascendante sur papier Whatman N°1, en utilisant, comme phase mobile, le heptane saturé en méthanol et, comme phase sationnaire, le méthanol saturé en heptane, le temps d'élution a été de trois heures.

On a obtenu une séparation convenable de ces produits, ce qui résulte du tableau qui suit, dans lequel on présente le facteur de séparation R_F pour chaque produit :

Produit	Glyoxal	Formaldéhyde	Acétaldéhyde	Acétone
R_F	0,00	0,27	0,46	0,68

En utilisant cette méthode pour tous les cas étudiés dans ce travail, on a obtenu le résultat que le glyoxal est le seul produit carbonylique qui se forme dans les conditions citées, ce qui représente un avantage de ce système.

Les polymères obtenus on été quantitativement déterminés après leurs séparation par filtration des solutions acides et par évaporation des solutions neutres.

La composition des polymères a été déterminée par l'analyse élémentaire et leur structure a été étudiée par analyse spectrale en infrarouge.

Il est nécessaire de souligner le fait que la méthode utilisée dans l'ouvrage antérieur pour séparer les polymères solubles en transformant la solution colloïdale en gel a donné de moindres résultats par rapport à la séparation par évaporation, utilisée par nous dans ce travail.

Cet effet a été observé par l'utilisation en parallèle de ces deux méthodes et s'explique par le fait que le gel se forme seulement avec les polymères ayant un degré de polymérisation plus élevé, tandis que les polymères à chaînes courtes restent en solution.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les premières expériences de ce travail ont été effectuées sur la solution aqueuse obtenue par barbotage de l'acétylène et de l'azote dans l'eau tétradistillée, à un débit de 100 ml/min pendant l'irradiation.

Le barbotage de l'azote a pour but d'éliminer l'air, respectivement l'oxygène, et cette opération a été commencée bien avant l'irradiation, pour réaliser une élimination satisfaisante de l'air.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1

Echantillon		G_{perox}	$G_{H_2O_2}$	G_{gl}	G_p	$G_{perox} + G_{gl} + G_p$
$D_{C_2H_2} : D_{N_2}$	p_H					
1 : 1	1	0,20	0,40	2,90	10,50	13,60
1 : 1	7	0,05	0,20	1,20	15,80	17,05

On a noté par G_{perox}, $G_{H_2O_2}$, G_{gl} et G_p, les rendements radiochimiques des peroxydes, de l'eau oxygénée, du glyoxal et des polymères, respectivement par *D* le débit et par *C* la concentration.

Les valeurs obtenues pour ces rendements montrent que, dans l'absence de l'oxygène, le produit principal de la radiolyse est le polimère insoluble en milieu acide et soluble en milieu neutre. On obtient aussi de petites quantités de peroxydes et de glyoxal qui, en présence de l'air, se forment en plus grandes quantités.

Les expériences suivantes sont effectuées sur des solutions d'acétylène et d'oxygène, obtenues par barbotage de ce gaz à un débit de 100 ml/min et dans une deuxième série d'expériences, le debit d'oxygène a été de 200 ml/h.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2

Echantillon		G_{perox}	$G_{H_2O_2}$	G_{gl}	G_p	$G_{perox} + G_{g1} + G_p$
$D_{C_2H_2} : D_{O_2}$	p_H					
1 : 1	1	5,00	7,5	12,50	0	17,50
	7	1,75	3,50	9,25	0	11,00
1 : 2	1	6,00	8,2	21,20	0	22,00
	7	2,20	3,5	12,80	0	15,00

Dans ce cas, il se forme avec un rendement plus élevé le glyoxal, les peroxydes et l'eau oxygénée, mais le processus de la polymérisation est complètement supprimé par la présence de l'oxygène.

On observe que le rendement d'oxydation est plus élevé dans les solutions acides et pour le débit plus élevé d'oxygène, ce qui montre une dépendance directe de ce processus de la concentration d'oxygène dans le système.

La solubilité de l'oxygène dans l'eau est très faible et, pour cette raison évidemment, la concentration stationnaire, qui a été réalisée par ce barbotage, dépend de la valeur du débit, mais une croissance de débit de l'oxygène mène à l'abaissement de la concentration de l'acétylène. De ce point de vue, la situation est analogue à celle du système acétylène-hydrogène, qui est discuté dans ce qui suit.

Le calcul de la concentration stationnaire des gaz barbotés dans l'eau est à la fois très laborieux et approximatif et, pour cette raison, dans cet ouvrage on a utilisé seulement les valeurs des débits.

Les valeurs des rendements des produits de la radiolyse dans les systèmes acétylène-hydrogène sont présentées dans le tableau 3.

Tableau 3

Echantillon		G_{perox}	$G_{H_2O_2}$	G_{gl}	G_p	$G_{perox}G_{gl} + G_p$
$D_{C_2H_2} : D_{H_2}$	p_H					
1 : 1	1	0,04	0,21	1,40	12,50	13,94
	7	0,06	0,12	1,25	21,50	22,80
1 : 2	1	0,08	0,14	1,35	14,20	15,65
	7	0,00	0,10	1,15	26,00	27,15

Une parallèle entre ces résultats et les résultats des tableaux 1 et 2 montre que, en présence de l'hydrogène, le rendement des polymérisations augmente beaucoup tandis que le rendement d'oxydation est très faible. On observe aussi que le rendement de polymérisation augmente pour les solutions acides et pour les gros débits d'hydrogène.

Afin d'étudier le rôle de l'eau oxygénée dans les processus radiolytiques on a effectué une série d'expériences sur une solution 10^{-3} M de H_2O_2 en eau tétradistillée dans laquelle on a barboté de l'acétylène à un débit de 100 ml/min.

Les résultats sont présentés dans le tableau 4.

Tableau 4

Echantillon		G_{perox}	$G_{-H_2O_2}$	G_{gl}	G_p	$G_{perox}G_{gl} + G_p$
$C_{H_2O_2}$	p_H					
10^{-3} M	1	1,20	2,60	7,00	4,5	12,80
10^{-3} M	7	2,00	5,60	9,40	1,2	12,60

Sous l'action des radiations, l'eau oxygénée est soumise à des transformations radiolytiques et dégage l'oxygène qui produit l'activation du processus d'oxydation.

La quantité de glyoxal augmente de presque trois fois par rapport au cas du système acétylène — azote, mais en même temps se forment aussi de petites quantités de polymères.

Les résultats de l'analyse élémentaire des polymères solubles et insolubles indiquent les mêmes valeurs de notre travail antérieur et l'étude des spectres en infra-rouge montre les mêmes groupes : $-OH$, $C=O$, $-CH_2$, $-CH_3$. La différence de solubilité de ces polymères en fonction du pH peut être attribuée à la diminution du degré de polymérisation.

L'analyse des résultats expérimentaux obtenus dans ce travail conduit à la conclusion que ces résultats sont très utiles pour la fondation de nouvelles hypothèses en ce qui concerne le mécanisme des transformations radiolytiques.

Pour une analyse complète dans le cas du système acétylène- oxygène, il est nécessaire de connaître en même temps les processus qui se passent dans la radiolyse de la solution aqueuse de l'oxygène.

Suivant les hypothèses qui existent dans la littérature,[10] ces processus correspondent au réactions suivantes :

$$H\cdot + O_2 \rightarrow HO\cdot_2 \tag{1}$$

$$HO\cdot_2 + HO\cdot_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \tag{2}$$

$$H_2O_2 + OH\cdot \rightarrow H_2O + HO\cdot_2 \tag{3}$$

D'une manière analogue, on peut écrire les réactions qui se passent dans la solution aqueuse entre l'acétylène et les radicaux de la radiolyse de l'eau :

$$CH \equiv CH + H\cdot \rightarrow CH_2 = CH\cdot \tag{4}$$

$$CH \equiv CH + OH\cdot \rightarrow CHOH = CH\cdot \tag{5}$$

En présence de l'oxygène, ces réactions entrent en concurrence avec les réactions (1), (2), (3).

En même temps, les radicaux intermédiaires obtenus peuvent réagir entre eux et avec l'acétylène et l'oxygène qui existent en solution suivant les réactions :

$$CH_2 = CH\cdot + HO\cdot_2 \rightarrow CHO - CHO + H_2 \tag{6}$$

$$CHOH = CH\cdot + HO\cdot_2 \rightarrow CHO - CHO + H_2O \tag{7}$$

$$CH \equiv CH + HO\cdot_2 \rightarrow CHO - CHO + H\cdot \tag{8}$$

$$CH_2 = CH\cdot + O_2 \rightarrow CH_2 = CHOO\cdot \tag{9}$$

$$CHOH = CH\cdot + O_2 \rightarrow CHOH - CHOO \tag{10}$$

$$CH \equiv CH + CH_2 = CH\cdot \rightarrow CH_2 = CH - CH = CH\ldots,\ \text{etc.} \tag{11}$$

$$CH_2 = CH\cdot + OH \rightarrow CH_2 = CHOH \rightarrow CH_3{-}CHO \tag{12}$$

$$CHOH = CH\cdot + H\cdot \rightarrow CH_2 = CHOH \rightarrow CH_3{-}CHO \tag{13}$$

Il est nécessaire d'écrire aussi les réactions qui ont lieu dans la solution aqueuse de l'hydrogène.

Dans ce cas, comme il résulte des études existant en littérature,[10] une augmentation appréciable de la quantité de l'hydrogène atomique a lieu suivant les réactions :

$$H_2 + OH\cdot \rightarrow H\cdot + H_2O \tag{14}$$

$$H\cdot + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH\cdot \tag{15}$$

Dans la solution aqueuse d'eau oxygénée, une radiolyse se produit avec formation d'oxygène. Dans ce système, ont lieu les réactions (1), (2), (3), (15) et aussi les réactions :

$$H_2O_2 + 2HO\cdot_2 \rightarrow 2\ H_2O_2 + O \tag{16}$$

$$HO\cdot_2 + H\cdot \rightarrow H_2O_2 \tag{17}$$

---

[10] C. J. Hochanadel, « Materialy » mejdunarodnyi conferentzii po mirnomou ispolzovaniiou atomnoï energuii, Genève, 1955 ; Goskhimizdat, vol. 7, 1958, p.633.

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus donnent la possibilité de choisir dans tous les cas les réactions les plus probables. De cette façon, dans les systèmes acétylène-oxygène, comme il résulte du tableau 2, il se produit un effet sensibilisateur de l'oxydation qui conduit à la formation du glyoxal et la suppression de la réaction de polymérisation.

Dans ce cas-là, les atomes d'hydrogène qui proviennent de la radiolyse de l'eau sont supprimés par la réaction (1).

Cette raison, ainsi que notre observation concernant l'augmentation du rendement de glyoxal en présence de l'oxygène, mènent à la conclusion que, dans ce système, les réactions (7) et (8) sont prédominantes. La réaction (8) peut expliquer l'augmentation du rendement du glyoxal au fur et à mesure que la concentration d'oxygène augmente, parce que l'atome d'hydrogène peut commencer un nouveau cycle de réactions suivant un mécanisme en chaîne.

Nous avons obtenu un argument nouveau pour la réaction (8) par l'action du réactif Fenton sur la solution aqueuse d'acétylène en présence de l'hydrogène moléculaire, qui conduit à la formation du glyoxal en l'absence d'irradiation.

Il résulte que les réactions (7) et (8) ont une probabilité supérieure aux réactions d'élimination du OH, comme il a été proposé par P. G. Clay et colab.[1]:

$$\mathrm{CHOH = HCOO \rightarrow CHO-CHO + OH}. \qquad (18)$$

D'autre part, les résultats que nous avons obtenus, concernant les rendements des peroxydes, montrent que les peroxydes se forment seulement en présence d'oxygène et que leur quantité augmente avec la quantité du glyoxal. Cet effet montre, d'autre part, que les radicaux peroxydiques, qui se forment dans les réactions (9) et (10), ne peuvent être des précurseurs du glyoxal. La valeur supérieure du $G_{H_2O_2}$ peut s'expliquer par la réaction (2).

Dans le cas du système acétylène-hydrogène, le rendement des polymères augmente considérablement et la réaction d'oxydation radiolytique est supprimée. L'eau oxygénée et les peroxydes se forment en plus petites quantités.

Contrairement au système antérieur, dans ce cas il se forme une quantité plus grande d'hydrogène atomique, comme conséquence de la réaction (14), ce qui, ajouté à nos résultats antérieurs, montre que, dans la réaction de polymérisation, ce sont l'atome d'hydrogène et le radical $CH_2 = CH\cdot$ obtenus par la réaction (4) qui ont un rôle décisif.

En présence de l'oxygène, la réaction (4) est supprimée par la réaction (1) qui représente la principale réaction pour la formation du glyoxal.

En même temps, en tenant compte des résultats de l'analyse élémentaire et de l'analyse spectrale en infra-rouge, en ce qui concerne la composition et la structure des polymères, il résulte que le radical $CH_2 = CH\cdot$ ne peut pas conduire à la formation des polymères suivant la réaction (11) parce que les polymères ainsi obtenus ont des liaisons multiples et ne correspondent pas avec nos résultats.

Nous pensons que la formation des polymères est dirigée par les radicaux $CH_2 = CH\cdot$ et $CHOH = CH\cdot$ qui forment le produit énolique $CH_2 = CHOH$ suivant les réactions (12) et (13). Celui-ci peut représenter le principal intermédiaire conduisant aux polymères d'une structure et composition correspondant à nos résultats.

Dans les conditions d'irradiation de ce système, on peut s'imaginer que le processus de la polymérisation suit une réaction en chaîne qui engage cet énol, soit une condensation aldolique de l'acétaldéhyde qui résulte de cet énol par tautomérie, soit des autres réactions.

Dans le système acétylène-eau oxygénée, le rendement du glyoxal croît naturellement, par la présence de l'oxygène qui résulte par la décomposition radiolytique de l'eau oxygénée et la présence des polymères s'explique par le fait que la quantité d'oxygène qui se forme dans le système est limitée et l'hydrogène échappe partiellement à la réaction (1) et participe à la polymérisation suivant les réactions déjà discutées.

En conséquence, dans ce système, la complexité des réactions est plus grande et il en résulte pratiquement toutes sortes de produits de la radiolyse : des peroxydes, du glyoxal et des polymères.

Dans les systèmes acétylène-azote et acétylène-hydrogène, nous pensons que les petites quantités de glyoxal et de peroxydes se forment à cause d'une incomplète élimination de l'oxygène.

L'analyse globale de tous les résultats obtenus, discutée dans ce travail, mène à quelques conclusions générales concernant la radiolyse de la solution aqueuse d'acétylène.

Les processus de polymérisation et d'oxydation sont des processus compétitifs, mais non consécutifs, comme on pouvait le déduire des résultats cinétique du travail antérieur. [2]

Le glyoxal, dont la formation est conditionnée par la présence de l'oxygène ne représente pas le précurseur des polymères, ce qui est confirmée aussi par la présence des polymères dans les conditions où le glyoxal ne se forme pas et par le fait que la solution aqueuse du glyoxal, soumise à l'irradiation dans les mêmes conditions, ne forme pas de polymères.

Les polymères sont obtenus en présence de l'air seulement après la disparition totale de l'oxygène dans le processus d'oxydation et quand l'atome d'hydrogène échappe à la réaction (1) et peut s'engager dans le processus de polymérisation.

En ce qui concerne l'influence du pH de la solution, on constate dans tous les cas, à l'exception du système acétylène-eau oxygénée, que le rendement du glyoxal dans les solutions acides est plus élevé que dans les solutions neutres, tandis que le rendement des polymères est plus élevé pour les solutions neutres que pour les solutions acides.

Une explication complète de ces résultats est très difficile à donner en utilisant les hypothèses qui existent dans la littérature.

L'abaissement du rendement en glyoxal avec l'augmentation du pH peut s'expliquer par l'augmentation de la dissociation électrolytique dans la même direction du radical HO_2 qui a le rôle essentiel dans le processus d'oxydation [11] suivant la réaction :

$$HO\cdot_2 \rightleftharpoons H^+ + O_2^- \tag{19}$$

L'abaissement du rendement des polymères aux pH acides peut s'expliquer par l'hypothèse [12] de la diminution de la quantité des atomes d'hydrogène suivant la réaction :

$$H + H^+ = H_2^+ \tag{20}$$

Les résultats obtenus par le système acétylène-eau oxygénée s'explique par une décomposition radiolytique plus intense de l'eau oxygénée dans les solutions neutres.

Du point de vue pratique, la formation du glyoxal et des polymères avec des rendements relativement grands et la possibilité de séparer des processus, ainsi que la possibilité d'augmentation des rendements par l'augmentation de la concentration des gaz en solution sont très intéressants.

Les propriétés tensio-actives des polymères solubles, qui sont mises en évidence par la formation d'une écume persistante et d'une suspension très stable avec une fine poudre, suggèrent l'idée de l'utilisation pratique de ces produits.

En conclusion, le présent travail apporte de nouvelles contributions à l'étude de la radiolyse, de la solution aqueuse d'acétylène, concernant le mécanisme des transformations radiolytiques et les perspectives d'utilisation des produits principaux de la radiolyse.

[11] A. O. Allen et W. G. Rotschild, *Radiation Res.*, **7**, 591 (1957).

[12] S. F. Dainton, F. R. S. et V. S. Watt, *Proc. Roy. Soc.*, **275**, 447 (1962).

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 1151–1159 (1965)

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et le figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1966 MAR 17

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie**, vol. I (Traité de biochimie végétale, Ière partie, Phytochimie, Ier vol.), 1964, 747 p. + 4 planches, 41 lei.

KAZIMIERZ GUMIŃSKI, **Termodinamica proceselor ireversibile** (Thermodynamique des processus irréversibles), traduit du polonais, 1964 135 p., 6,50 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), 1964, 578 p., 35 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAȘ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois de Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacții chimice induse de radiațiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂȘCUȚIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanțelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

C. D. NENIȚESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 1960, 96 p., 3,65 lei (épuisé).

G. A. RĂDULESCU, **Proprietățile țițeiurilor românești** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 1961, 357 p. + 9 pl., 19,20 lei (épuisé).

I. REICHEL, **Tehnologia coloranților antrachinonici** (Technologie des colorants anthraquinoniques), 1961, 440 p. + 3 pl., 21,50 lei (épuisé).

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 1960, 339 p., 16 lei (épuisé).

*** **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes** (Jassy, 24.–27. September 1961), 1963, 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

I. P. „Informația" – c. 3861

43426

Lei 12.—

F 1103

R

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

cit. 11 VII. 24

TOME 10
N° 12
Décembre 1965

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

10, 1161—1312 (1965), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef:

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Collège de rédaction :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, M. IONESCU et CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, et Pr G. OSTROGOVICH

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an.

Le prix d'un abonnement est de 144 lei.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134–135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

THE THIRD NATIONAL CONFERENCE ON CHEMISTRY

The Academy of the Socialist Republic of Romania (Section of Chemistry) in co-operation with other institutions and committees organizes the Third National Conference on Chemistry to be held at Timişoara between 27 and 30 June, 1966.

The meetings will take place in the building of the University of Timişoara.

The conference will deal with problems of :

a) physical chemistry
b) inorganic chemistry
c) analytical chemistry
d) organic chemistry
e) macromolecular chemistry
f) chemical technology and engineering
g) biochemistry, pharmaceutical, agricultural and alimentary chemistry.

Full details on participation conditions will be supplied on application.

All correspondence will be addressed to :

Secretariatul celei de-a III-a Conferinţe naţionale de chimie, Academia Republicii Socialiste România, Baza Timişoara, B-dul Mihai Viteazu 24, Timişoara, România.

DRITTE LANDESKONFERENZ FÜR CHEMIE

Zwischen dem 27. und dem 30. Juni 1966 veranstaltet die Akademie der Sozialistischen Republik Rumänien (Abteilung für chemische Wissenschaften) in Gemeinschaft mit anderen Instituten und Komitees die dritte Landeskonferenz für Chemie, in Timişoara.

Die Sitzungen der Konferenz werden im Universitätsgebäude von Timişoara abgehalten.

Die Konferenz behandelt Fragen der

a) Physikalischen Chemie
b) Anorganischen Chemie
c) Analytischen Chemie
d) Organischen Chemie
e) Makromolekulärchemie
f) Technologischen Chemie
g) Biochemie, pharmazeutischen Chemie, landwirtschaftlichen und Lebensmittelchemie.

Die Beteiligungsbedingungen werden den Interessenten auf Anfrage zugesandt.

Sämtliche Anfragen und Korrespondenzen sind zu richten an : Secretariatul celei de-a III-a Conferinţe naţionale de chimie, Academia Republicii Socialiste România, Baza Timişoara, B-dul Mihai Viteazu 24, Timişoara, România.

LA IIIe CONFÉRENCE NATIONALE DE CHIMIE

L'Académie de la République Socialiste de Roumanie (Section des Sciences Chimiques) en collaboration avec d'autres institutions et comités organise la IIIe Conférence Nationale de Chimie qui aura lieu à Timişoara, du 27 au 30 juin 1966.

La Conférence tiendra ses séances à l'Université de Timişoara.

On y discutera des problèmes concernant :

a) la chimie physique ;

b) la chimie inorganique ;

c) la chimie analytique ;

d) la chimie organique ;

e) la chimie macromoléculaire ;

f) la chimie technologique ;

g) la biochimie, la chimie pharmaceutique, l'agrochimie et la chimie alimentaire.

Les personnes intéressées recevront sur demande les conditions de participation.

Toute demande et toute correspondance sera adressée au Secrétariat de la IIIe Conférence Nationale de Chimie, Académie de la République Socialiste de Roumanie, Base de Timişoara, 21, Bd. Mihai Viteazu, Timişoara, Roumanie.

III НАЦИОНАЛЬНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ХИМИИ

Академия Социалистической Республики Румынии (Отделение химических наук) совместно с другими учреждениями и комитетами организует III Национальную конференцию по химии, которая состоится в г. Тимишоаре 27—30 июня 1966 г. Заседания Конференции будут проходить в здании Тимишоарского университета.

Конференция посвящена рассмотрению следующих проблем:

а) физическая химия

б) неорганическая химия

в) аналитическая химия

г) органическая химия

д) макромолекулярная химия

е) технологическая химия

ж) биология, фармацевтическая химия, химия в сельском хозяйстве и пищевой промышленности.

Желающие принять участие в работе конференции могут получить все необходимые разъяснения относительно условий участия. Все справки и переписку направляйте по адресу:

Secretariatul celei de-a III-a Conferinţe naţionale de chimie, Academia Republicii Socialiste România, Baza Timişoara, B-dul Mihai Viteazu 24, Timişoara, România.

F1103

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Tome 10, N° 12 Décembre 1965

Page

D. HADŽI, J. JAN, A. AŽMAN and S. OBLAK, Structural factors influencing the NH stretching frequencies 1163–1172
I. KOVÁCS, Rotation fine structure of some terms in diatomic molecules 1173–1181
D. HADŽI et J. JAN, Stéréochimie des hydrazones : la vibration de valence du groupement NH 1183–1187
Н. КРАСНОБАЕВА и Н. ЙОРДАНОВ, Влияние различной газовой среды на интенсивность спектральных линий рения 1189–1193
Р. БАРАКОВ, Д. ЖЕКОВА, О возможности применения визуальных спектральных методов в малых и средних литейных цехах 1195–1199
F. BADEA, S. ROȘCA, I. G. DINULESCU, MARGARETE AVRAM und C. D. NENITZESCU, Eliminierungsreaktionen aus 1,2-Dihalogenverbindungen. I. Eliminierungen von Brom und Bromwasserstoff aus 1,2-Dibromcycloalkanen 1201–1224
I. A. SCHNEIDER und I. IOSIF, Die thermische Zersetzung von Methan in Gegenwart von Äthylen und Acethylen 1225–1229
VIJAY MOHAN BHATNAGAR, Cation-exchange properties of charcoal and soil with special reference to fixation and transference of ammonium ions. I 1231–1243
H. MANTSCH and O. MAIOR, Infrared absorption spectra of heterocyclic sulphones (Phenoxathiin-S, S-Dioxides) 1245–1253
ALA NICOLESCU et MARIA GRUIA, La variation de certaines propriétés texturales de l'alumine en fonction de l'additif tensio-actif utilisé dans sa préparation 1255–1266
CORIOLAN DRĂGULESCU und POLIXENIA COSTINESCU, Spektrophotometrische Bestimmung des Galliums als Tetrachlorgallat des Astrazonblaus B. 1267–1270
VIRGIL ARMEANU und POLIXENIA COSTINESCU, Spektrophotometrisches Studium der Verbindung des Galliums mit Kristallviolett . 1271–1276
ALBERT KIRRMANN et LYA WARTSKI-FROIM, Cyclisations par l'intermédiaire de sels d'oxonium 1277–1283
CS. MUZSNAY and L. KÉKEDY, Direct current conductometry with non-polarizable external electrodes. III. Fine polarization of the electrodes 1285–1294
Rectification 1295
Index du tome 10 (1965). 1297–1311

Rev. Roumaine Chim. 10, 1161–1312 (1965), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, 10, 1163 – 1172 (1965)

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

STRUCTURAL FACTORS INFLUENCING THE NH STRETCHING FREQUENCIES *)

D. HADŽI, J. JAN, A. AŽMAN and S. OBLAK

Department of Chemistry, University of Ljubljana; Institute Jožef Stefan, Ljubljana;
Institute Boris Kidrič, Ljubljana, Yugoslavia

Received April 2, 1965

NH stretching bands in the spectra of the following groups of compounds have been investigated : benzamide, furamide and their thio-, and seleno-analogues ; substituted benzanilides and thiobenzanilides ; phenylhydrazones of substituted benzaldehydes ; alkyl and arylhydrazines. The frequencies and intensities of the NH bands are discussed in terms of different types of substituent and structural electronic effects.

Empirical correlations between electronic effects of substituents and the frequencies, and intensities of characteristic bands in the spectra of complex molecules have received considerable attention in the last few years. Semi-theoretical treatments of structural influences upon absorption characteristics of groups with π-bonds such as $C=O$ and $C=N$ are promising, [1, 2] but the explanations produced for such correlations in the case of single bonded groups, which are mainly of the $X-H$ type, are rather unsatisfactory. This is not surprising in view of the well known difficulties in quantum mechanical approaches to localized bonds in complex molecules and, moreover, to the existence of such apparently conflicting situations as e.g. in the series of phenols and anilines. In the latter, the line correlating the NH frequencies by Hammett's σ constants has a positive slope [3] whereas a negative one was obtained for the line correlating the OH frequencies of the phenols to the substituent constants.[4] The situation is made worse by the fact that most existing data were obtained from solution work and that the influence of the solvent may be predominating over the intramolecular effects. We have checked on the above mentioned result concerning phenolic OH frequencies in the gas phase and found that the substituents cause a very slight drop in frequency as compared to phenol itself irrespective of their electron withdrawing properties.[5] Thus in the gas phase there is no correlation between OH frequencies and constants. The same is true also for the free OH frequencies of mono-, di-, and trichloroacetic acids which are practically the same in vapour.[5] This illustrates the primary importance of having reliable and sufficient experimental data before the construction of theoretical explanations is attempted. Although data on NH stretching frequencies and intensities for several classes of nitrogen compounds are available and also attractive theories exist explaining e.g. the frequency trends in aromatic amines[6,7] we felt that further investigations would be helpful in the clarification of certain details. Therefore we studied the NH frequencies and intensities of some benzamides, thiobenzamides and selenobenzamides, benzanilides, and thiobenzanilides, of various phenylhydrazones, and of some alkyl and arylsubstituted hydrazines. As an introduction to our results and attempts at explaining them, I wish first to briefly review the existing data.

---

*) Paper read at the 3rd Conference on Spectroscopy, held in Bucharest, December 1964.

[1] S. Bratož and S. Besnainou, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1142 (1961).

[2] T. L. Brown, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1798 (1960).

[3] P. J. Krueger and H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, **243**, 143 (1957).

[4] R. A. Russel and H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, **234**, 318 (1956).

In the series aliphatic amines-anilines-amides-pyrrole the NH frequency increases from about 3340 cm^{-1} up to 3440, 3470, and 3490 cm_{-}^{1}-respectively. In aromatic amines the frequencies and intensities are correlated by substituent σ constants so that electron withdrawal causes an increase in both of them.[3] More directly, these two band characteristics are correlated by electronic charges on the exocyclic nitrogen in aromatic amines.[7] This is explained by assuming a rehybridization of the bonding orbitals of the nitrogen atom which are sp^3 hybridized in the aliphatic bound nitrogen but change over an intermediate hybridization in aromatic amines to nearly pure sp^2 in amides and heterocyclic amines like pyrrole. The lone pair orbitals on nitrogen bound to aromatic carbon tend to assume a greater *p* character and the electrons tend to delocalize into the aromatic ring thus gaining greater resonance energy for the molecule. To counterbalance the change in the lone pair the orbital subtending the bond with hydrogen gains in *s* character. This way the NH bond becomes stronger and the frequency increases with the increasing delocalization of the lone pair electrons.[7] This process should reach its maximum in the amides and heteroaromatic amines with ring nitrogen. Following further the influence of substituents in the series of ring substituted acetanilides and N-methyl benzamides[8] we note that there is either no effect on the frequencies or it is in opposite direction from what it was e.g. in anilines.

We continue from this point with our results. The examination of the series of thiobenzanilides and thiouranilides with various substituents in the N-phenyl ring shows (table 1) that the NH frequencies differ but slightly. There is, however, an indication of frequency decrease through strongly electron withdrawing substituents such as the nitro group.

---

[5] Unpublished results.

[6] S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3619.

[7] J. J. Eliot and S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1275.

[8] H. W. Thompson and D. A. Jameson, *Spectrochim. Acta*, **13**, 236 (1958).

The interesting point is that the analogous benzanilides (table 2) and furanilides have considerably higher frequencies, 50 up to 60 cm^{-1} on the average and that there is a slight tendency of the NH frequencies to increase with electron withdrawing substituents. This is the same trend as observed with anilines, but opposite as in the series of substituted N-methylbenzamides.[8] However, we emphasize right now the difference in the position of the NH group relative to the ring in which the electron withdrawal originates: with benzanilides, it is the same ring which bears also the NH group whereas in the N-methylbenzamides the NH group is separated by a carbon atom from the substituent bearing ring.

Table 1

Frequencies and integrated intensities of NH bands of benzanilides $C_6H_5-CO-NH-C_6H_4R$ (solutions in carbon tetrachloride)

R	νNH (cm^{-1})	A × 10^{-3} (cm^{-2} mole^{-1} l)
H	3443	3.44
p-CH$_3$	3443	3.12
m-CH$_3$	3444	3.20
p-Cl	3445	3.08
p-Br	3447	—
p-NO$_2$	3445	—

Table 2

Frequencies of NH bands of substituted thiobenzanilides (1) and thiofuranilides (2); (solutions in carbon tetrachloride)

Substituent	(1)	(2)
H	3394*)	3386
p-CH$_3$	3394	3384
m-CH$_3$	3393	3386
p-Cl	3394	3386
p-Br	3393	3386
m-Cl	3391	3387
p-OCH$_3$	3392	3387
p-NO$_2$	3388	—

*) Integrated intensity: 3.9 × 10^3 cm^{-2} mole^{-1} l.

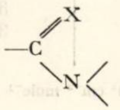
The next series examined consisted of benzamide, thio-, and selenoamide, and of furamide, thio-, and selenofuramide (table 2). Though slightly smaller, the frequency decrease going from oxygen to sulphur appeared again and the same trend continued with selenium. Representative values for the average between the symmetric and antisymmetric NH$_2$ stretching frequencies are: benzamide 3477 cm^{-1}, thiobenzamide 3457 cm^{-1} and selenobenzamide 3430 cm^{-1}. With primary amides we have the possibility of calculating the $\mathrm{H}\overset{\mathrm{N}}{\diagup\;\diagdown}\mathrm{H}$ angle from the frequencies of the symmetric and antisymmetric vibrations. This angle is related to the state of hybridization of the nitrogen atom.[6] Going from tetrahedral towards trigonal hybridization the $H\overset{N}{\diagup\;\diagdown}H$ angle increases and Mason[7] has found that this is true in the series of aromatic and heterocyclic amines investigated if the difference between the symmetrical and asymmetrical NH_2 frequencies is considered. Moreover the changes in the angle are well correlated by the π-electronic charges on the nitrogen atom as well as to the NH frequencies and intensities.

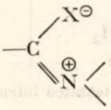
Table 3

NH stretching frequencies of benzamides and furamides $Ar-CX-NH_2$ (X = O, S, Se), HNH angles (θ) and coefficients of the *s* orbital (b^2) calculated from frequencies

Compound	ν_a	ν_s	θ	b^2
Benzamide	3538	3417	124°26′	0.361
Thiobenzamide	3504	3391	118°1′	0.320
Selenobenzamide	3490	3370	118°30′	0.326
Furamide	3538	3417	124°26′	0.361
Thiofuramide	3509	3390	121°11′	0.341
Selenofuramide	3496	3374	118°30′	0.326

In the series of amides here examined the calculated angles (table 3) suggest a decrease in the proportion of *s* orbitals in the NH bonding orbitals in the series of O, S, and Se-amides. This trend is in agreement with the frequency decrease, but contrary to what would be expected from the increased weight of structure II


I


II

in the same series (X=O, S, Se). This increase is expected because of the decreasing tendency to double bond formation in this series of elements.[9] This reasoning has been used to explain the larger dipole moment of thioamides in comparison with the analogous amides.[10] Following Mason's conclusions[6] the decrease of negative charge on the nitrogen atom as suggested by structure II should lead to an increase of NH frequencies through rehybridization of the nitrogen orbitals. We now should decide whether either this mechanism of influencing the frequencies or the resonance description of the amide structure needs revision. In order to substantiate any further arguments we have to consider also other types of data. Unfortunately, these are very scarce and even non-existent in the case of selenoamides.

---

[9] C. K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", London, 1953, p. 75.

[10] C. M. Lee and W. D. Kumler, *J. Org. Chem.*, **27**, 2052 (1962).

For the present discussion the bond lengths and angles are of great importance. Strictly comparable are only the CN distances and the HNH angles. The average CN distance in amides is about 1.32 Å [11] and approximately the same result was obtained also from a crystallographic analysis of thioacetamide by Truter. [12] However, acetamide and formamide appear to have longer CN bonds (1.36 and 1.37 Å, respectively) in the vapour. [13,14] The HNH angle in thioacetamide has been found to be 123° ± 6° and in formamide 118°43′. The X-ray data [12] involving hydrogen angles are inaccurate and moreover they were obtained from work on crystals where they may be influenced by hydrogen bonding. Thus they are not really comparable with the data on formamide obtained by microwaves. [14] From those data we can infer only that there are no dramatic differences in the CN bond and hence in the amino group of amides and thioamides with perhaps some more double bond character in the latter. This would be in agreement with the higher force constant of this bond as proposed by Suzuki.[15] He used in the normal coordinate analysis of the spectra of acetamide F_{C-N} 5.75 mdyn/Å and of thioacetamide 6.35 mdyn/Å.[15, 16] We have already mentioned the fact that thioamides and thiolactams have higher dipole moments than the analogous oxygenated compounds. [10] Along with the dipole moments the acid-base properties may be considered since they reflect to some extent the polar properties of amides and thioamides. The dipole moments are interpreted as indicating more negative a charge on sulphur than on the oxygen atom and therefore it might be expected that thioamides would be stronger bases. However, this was not confirmed by the experiment the oxygen amides and lactams being more basic. [17, 18] These results are in agreement with another type of evidence of the electron donor properties of oxygen and sulphur in amides for protons. The frequency shift of the phenolic OH group upon hydrogen bonding to acetamide is larger than upon bonding to thioacetamide. [19] On the other hand, sulphur seems to be a better donor in complexing iodine.[19] A better clear-cut situation exists about the character of the NH bonds. The acid dissociation constant equilibrium of formamide is 13 and that of thioacetamide is 4000. [20] The dissociation constants are not the best way to characterize the inherent acidity of a group and therefore we have measured the shifts of the NH stretching frequencies upon hydrogen bonding to various bases and plotted the relative shifts $10^3 \Delta\nu_{NH}/\nu_{NH}$ against the corresponding shifts of pyrrole. The slope of the plots has been found to be a good measure of the inherent acidity. [21] By this procedure we found that thiobenzanilide is a stronger acid than benzanilide in agreement with the dissociation constants.

---

[11] "Interatomic Distances", Chem. Soc. Special Publ. No. 12, London, 1958.

[12] M. R. Truter, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 997.

[13] M. Kimura and M. Aoki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 429 (1953).

[14] C. C. Costain and J. M. Dowling, *J. Chem. Phys.*, **32**, 158 (1960).

[15] I. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1279 (1962).

[16] I. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1286 (1962).

[17] M. J. Janssen, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, **81**, 650 (1962).

[18] J. T. Edward and H. Stollar, *Canad. J. Chem.*, **41**, 721 (1963).

[19] R. J. Niedzielski, R. S. Drago and R. L. Middaugh, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1694 (1964).

[20] E. M. Arnett, "Progress in Physical Organic Chemistry", Vol. 1, New York, 1963, p. 344.

Although the evidence for an increased weight of structure II in thioamides cannot be drawn on the whole with any certainty, several of the facts mentioned above indicate a diminution of the negative charge on nitrogen and an increase in the ionic character of the NH bond. The higher integrated intensity of the NH bonds of thiobenzanilides and thiofuranilides as compared to their oxygen analogues is in agreement with this conclusion. Data on selenoamides have not yet been completed due to difficulties in handling these compounds, but the observed trends in frequencies and intensities make us rather confident that the electron withdrawal from the NH bonds is here even stronger. Thus we may conclude that in the series of amides, thioamides and selenoamides the electron withdrawal from the nitrogen atom and NH group does not cause a frequency increase as in the series of aromatic and heterocyclic amines studied by Mason, [6, 7] but does the opposite. Before discussing the possible reasons for this inversion of effect, we shall present the results obtained with hydrazones.

Phenyl hydrazones are an interesting object for the study of substituent influences upon NH frequencies and intensities because we can vary substituents either in the anilino or the azomethine moiety. Although in principle the hydrazones are capable of tautomerism and geometrical isomerism, we avoided such complications by taking a series of substituted benzaldehyde phenylhydrazones which are stable in this form and exist only as "syn" isomers. [22, 23]

A few substituents only were introduced into the anilino ring and we note that the effect upon the NH frequencies and intensities is in the same sense as with anilines, i.e. the frequency and intensity increases with electron withdrawing tendency of the substituents (table 4). The frequency variation is, however, considerably smaller than with anilines. A different result came out with substituents in the benzal-

Table 4

NH frequencies of phenylhydrazones $R{=}C_6H_4.N_2C.C_6H_5$ (solution in chloroform)

R	ν_{NH} (cm^{-1})
p-CH_3	3341
H	3342
p-Br	3343
p-NO_2	3344

---

[21] J. N. Bellamy, H. E. Hallam and R. L. Williams, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1120 (1958).

[22] G. J. Karabatsos and R. A. Taller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3624 (1963).

[23] J. Jan and D. Hadži, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 1183 (1965).

dehyde ring : electron withdrawal causes here the lowering of NH frequencies, but still an increase in intensity (table 5). The intensities are altogether considerably smaller than those found with anilines [3] and the frequencies lower than those of aniline NH. The reaction of NH groups of phenylhydrazones to substituent effects is rather strange : when subjected to electron withdrawal from the anilino side they behave similarly as the NH groups of anilines, but when the electron withdrawal comes through the azomethine link they behave like those of benzamides. There is one more point in common between the latter type of NH groups and those in phenylhydrazones when subjected to influences from the azomethine side. In both cases the nitrogen atoms are not directly linked to the ring in which the substituent effects originate. This suggests that there must be two types of influences upon the force constant of the NH group which work in opposition and which are better or less well transmitted through the intermediate links. We have already quoted one of those influences [7] which depends upon the state of hybridization of the nitrogen atom. This type of influence is also well known for the CH groups where the force constant increases when the carbon atom passes from tetrahedral to trigonal hybridization. [24] The extent of the rehybridization caused by electron withdrawal will depend on the type of electron withdrawal. It should be considerable if electron withdrawal is connected with resonance stabilization and this is possible only if the axes of the lone pair orbitals and those of the p electrons of the ring atoms or the double bond are parallel. Departures from such orientation are much more likely

Table 5

NH frequencies and integrated intensities of phenylhydrazones (PH) and *p*-nitrophenylhydrazones (NPH) of substituted benzaldehydes (solutions in chloroform)

R	Hydrazone	ν_{NH} (cm^{-1})	A $\times 10^{-3}$ (cm^{-2} mole^{-1} l)
p-N $(CH_3)_2$	PH	3344	1.16
	NPH	3346	5.1
p-OCH_3	PH	3343	1.49
	NPH	3345	4.5
H	PH	3342	1.64
	NPH	3344	4.5
p-Cl	PH	3342	1.82
	NPH	3343	—
m-NO_2	PH	3340	2.28
	NPH	3341	4.58
p-NO_2	PH	3338	3.30
	NPH	3338	—

---

[24] C. A. Coulson, "Valence", Oxford, 1961, p. 210.

to occur in structures where the nitrogen atom is linked to the ring through intermediate atoms and bonds than if it were directly attached to the ring. This would explain the fact that electron withdrawal in the example of amides or in phenylhydrazones (if exerted from the benzaldehyde part) may be less efficient as to rehybridization than in anilines. However, this is not enough to reverse the trends in frequency and we have to think of another effect which might lower the frequency by electron withdrawal.

In order to do this we consider the dependence of the force constant on the electronegativity of the atoms and the charge conditions in the bond. We recall the fact that the bond energy and also the force constant of diatomic hydrides XH increase with increasing electronegativity of the atom X. This is understandable since the bond strength depends on the amount of charge concentrated in the space between the nuclei. Increasing the attractive potential for the electrons by the nuclei of more electronegative atoms this charge increases and reduces the repulsion potential between the nuclei thus strengthening the bond. [25] Now if we have a polyatomic molecule RXH the total amount of electronic charge disponible for the bond XH may be reduced by electron withdrawal from R and this will weaken the bond.

The bond weakening may be overshadowed by the rehybridization process if it takes place simultaneously, but if for some reason the latter happens to be quenched, electron withdrawal will work only by bond weakening and hence frequency lowering. A case for rehybridization not taking place is that either the atom is already close to sp^2 hybridization or that steric conditions prevent proper energy gain by rehybridization as mentioned before. Thus the electron withdrawing substituents in the ring separated from the NH group by a carbonyl or thiocarbonyl group (benzamides and thioanilides) or the azomethine group (benzaldehyde phenylhydrazones) cause a lowering of the NH frequency whereas they slightly raise it if placed in the ring adjacent to the NH group. In the first case there is enough mobility in the molecule to prevent an effective overlap of the lone pair electron orbitals from nitrogen with the aromatic system, but the inductive type of electron withdrawal may still be operative in weakening the NH bond. Returning now to the amides, we may explain the observed trends in the NH frequencies in the series of amides, thio-, and selenoamides by assuming that the hybridization on the nitrogen atom is very close to sp^2 in all of them and that therefore the electron withdrawal which increases in the above order cannot yield any more *s* character to the NH bonding orbitals. The electron withdrawal can only reduce the electron density in the space between the nuclei and herewith weaken the bond, hence make the frequency lower. The fact that the electron withdrawing substituents in the anilide ring of the thiobenzanilides have an effect on the NH frequencies which is in the opposite direction as in the benzanilides does not necessarily indicate that the actual influence on the NH force constants is also in the opposite direction. We have already mentioned that the thioanilides are more acidic and hence the NH frequency more sensitive to solvent effects. The observed frequency lowering is very small and may well reflect only the enhanced solvent effect in the thioanilides. This reasoning is rather naive and not supported by any calculations, but explains qualitatively the apparently contradictory facts. Further theoretical elaboration is needed in order to give more weight to these hypotheses.

---

[25] A. D. Walsh, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, **207**, 13 (1951).

It would be possible to explain the drop in NH frequencies when going from amides to selenoamides by assuming that there is an increasing repulsion between the electrons of sulphur and selenium, and the electrons of the NH bond which weakens the bond. In fact the diffuseness of the electron cloud increases considerably from oxygen to selenium and so will also the perturbation. However, it is very likely that this kind of perturbation be more effective on one NH bond than on the other. This should be reflected in the increasing frequency and intensity differences between the symmetric and antisymmetric modes, which are at variance with the results.

Our investigations on the NH stretching bands in the spectra of alkyl and aryl substituted hydrazines possibly represent a real example of the just mentioned lone pair-bond electron interaction. We found NH bands in the spectra of 1,1-dimethyl and diethylhydrazine at 3342, 3201, and 3354, 3193 cm^{-1}. The lower frequency is perturbed by the second harmonic of the NH_2 deformation and thus it might be even lower in the unperturbed state. It appears much too low and the difference between this and the higher frequency seems to be too large if compared with the frequencies in aliphatic amines (e.g. 3321 and 3390 cm^{-1} in n-butylamine). Also the relative intensities of the two bands in hydrazines are in opposition to what was found with the amines. 1,1-diphenylhydrazine seems to be more normal frequencywise (3353 and 3426 cm^{-1}) and also trimethylhydrazine has a relatively high frequency of 3405 cm^{-1}. [26] We believe that these frequencies can be explained by assuming a strong interaction between the lone pair on the nitrogen and the NH bond electrons. With the 1,1-dialkylhydrazines the most likely conformation is a skew one [27] and this brings one of the NH bonds very closely in opposition to the lone pair orbital on the other nitrogen atom. The subsequent repulsion of bond and lone pair electrons weakens the NH bond and causes the frequency lowering. The trimethylhydrazine molecule assumes most probably an "inner-outer" skew conformation [27] in which the remaining NH bond is sufficiently far from the lone pair and therefore its frequency is higher. In 1,1-diphenylhydrazine the charge on the lone pair is reduced by the electron delocalization into the ring and therefore its influence on the NH bond is much smaller. The unusual relationship between the intensities of the two NH bands may also be the result of one NH bond being influenced by the lone pair charge and the other not, but the more exact evaluation of such effects requires further experimental work which is actually being pursued.

---

[26] D. W. E. Axford, G. J. Janz and K. E. Russel, *J. Chem. Phys.*, **19**, 704 (1951).

[27] J. G. Aston, G. J. Janz and K. E. Russel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1943 (1951).

EXPERIMENTAL

All the amides were prepared and purified by Dr. Ž. Stojanac (Zagreb). The phenylhydrazones were prepared by standard methods and recrystallized until the melting points given in the literature were obtained. The solvents carbon tetrachloride and chloroform were dried over P_2O_5. The infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer Mod. 521 spectrophotometer.

Acknowledgement. The authors are very grateful to Dr. Ž. Stojanac for the generous gift of many substances, to the Federal Fund for Scientific Research, and the Boris Kidrič Fund for financial assistance.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 1173 – 1181 (1965)

ROTATION FINE STRUCTURE OF SOME TERMS IN DIATOMIC MOLECULES *

I. KOVÁCS

Department of Atomic Physics, Polytechnic University, Budapest, Hungary

Received April 2, 1965

The anomalous multiplet splittings observed in the fine structure of the multiplet Π states occurring in the spectra of diatomic molecules are explained. A number of theoretical and experimental results are compared and excellent agreement is found throughout.

Well-known formulae concerning the fine structure of the multiplet terms of diatomic molecules have long been established based on the approximate solution of the wave equation of the molecule and on perturbation calculations. These formulae describe—for the most part in agreement with observation — the position of energy levels taken as a function of the rotational quantum number. There are, however, a few molecules for which the above-mentioned formulae do not agree with the experimental results, that is to say, larger and smaller deviations can be observed. For the past few years part of our theoretical research work has been directed towards finding a theoretical explanation for these deviations. In other words the author has tried to discover those special causes that give rise to these deviations, and which render it possible to explain these deviations quantitatively as well as in agreement with experimental results. In this paper we should like to discuss these questions.

A short introduction concerning the bases of the molecular spectra will be presented in order to make the following more comprehensible.[1] As well-known, in diatomic molecules the electrons (like the atoms) can move only on definite orbits, and the states corresponding to them are classified analogously—though in a slightly different manner—to those of the atoms. In the atoms, in accordance with the value of the resultant orbital angular moment of electrons, S, P, D. . terms are distinguished according to whether this value is 0, 1, 2. . ., respectively. Since in diatomic molecules, contrary to the central field of atoms, a field of axial symmetry directed towards the molecular axis prevails, a specific direction — arising in the case of atoms only in the presence of an external magnetic field—is present in the case of molecules even without such a field. Consequently, the resultant orbital angular moment of electrons in the direction of the molecular axis can only have quantized values. Depending on whether this quantum number is 0, 1, 2. . . we distinguish Σ, Π, Δ. . . electron states in the molecule. Again, depending on whether the value of the resultant spin moment is 0, 1/2, 1. . . , we speak of singlet, doublet and triplet. . . states, respectively. However, to the energy values of these electron states, energies due to the vibration of nuclei are always added, and these are usually smaller by one order of magnitude, and always assume quantized values. In addition there are energy values, belonging to every single vibrational state, which are quantized and smaller by one order of magnitude again, due to the rotation of the nuclei round the axis which passes through the centre of gravity and which is perpendicular to the molecular axis. Thus, in the molecule there are many (sometimes hundreds) energy levels corresponding to a single energy level of the atom. Since the spectrum lines arise (at least within the visible and ultraviolet range) through the transitions between the vibration and rotational levels of two different electron states, it is easy to understand that one atomic spectral line is replaced here by a whole, so-called band system. A knowledge of the rotational fine structure of multiplet terms is of great importance for the investigation of the fine structure of bands produced by the transitions between several rotational levels of two vibrational levels of two electron states; in other words, it is highly important to know the dependence of the energy values on the rotational quantum number. Knowing this, it is possible to predict the structure of the resulting band, which branches will occur within the bands, what their position will be, etc., that is to say, these facts afford an important support for analysis.

---

* Paper read at the 3rd Conference on Spectroscopy, held in Bucharest, December 1964.

[1] G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure", I. Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand Co., New York, 1951.

The formulae were derived some 25 to 30 years ago from the wave equation of the molecule. For, by the omission of certain terms, the wave equation may be separated into three parts : a part containing the electron co-ordinates, one containing the rotational co-ordinates, and one the vibrational co-ordinate (internuclear distance). Energy values calculated from the wave equation in this way, however, did not correspond closely to the experimental results, and in order to obtain results in better agreement with the experimental ones, terms neglected in the separation of the wave equation had to be taken into account by means of the perturbation calculation, particularly those terms which refer to the mutual perturbation of the neighbouring components. Considering all these terms, formulae were derived for the rotational energies, which in most cases agreed with experimental results.

For $^2\Pi$ terms these formulae agreed in general with the experiment, but for triplet and quartet terms deviations appeared here, too, in a few cases. These deviations have a different character from those observed for Σ terms, and the main point is that the middle component or components, taken as the function of the rotational quantum number, lie elsewhere than they should according to the triplet or quartet formulae This can be found at one of the $^3\Pi$ terms of the NH[2], PH[3], and PF[4] molecules, respectively, at two $^3\Pi$ terms of the TiO[5] molecule, at one of the $^3\Delta$ terms of the CO,[6] and TiO[5] molecules, respectively and finally at the $^4\Pi$ term of the O_2^+ molecule. [7]

The question was raised : what is the cause of these deviations ? At first sight one quite obviously thinks of perturbation, that is, the influence of more distant lying terms. Since, however, it is only the middle component or components that are displaced, those perturbations may be taken into consideration that affect — in the first approximation — only these components. Thus, the perturbations of $^1\Pi$ terms in the case of $^3\Pi$ terms, the perturbations of $^1\Delta$ terms in the case of $^3\Delta$ terms and those of $^2\Pi$ terms in case of $^4\Pi$ terms had to be examined. Perturbations of this kind can be discussed by taking into account the spin-orbit interaction due to the electronic part of the wave equation of the molecule. This question was treated in two of our earlier works. [8] By taking into account these intercombination perturbations we succeeded in interpreting the deviations observed at the multiplet splittings in full agreement with the experiments.[9]

Later on, however, it appeared that the observed deviations may be interpreted also by a mechanism quite different from the previous interpretation in the following way : in the case of multiplet Σ terms the multiplet splitting is brought about by the influence of the spin-spin interaction as well as the interaction between rotation and spin. Thus, after neglecting these there would be no multiplet splitting at the Σ terms, whereas the spin-orbit interaction for Π terms brings about a more or less marked multiplet splitting even in a rotationless state. In the case of Π and Δ terms the determination of the fine structure of the multiplets means that we have to investigate how the multiplet splitting brought about by the spin-orbit interaction is modified owing to rotation while the resultant spin moment becomes gradually decoupled from the molecular axis towards the angular moment of the more and more increasing rotation. Essentially, this is what is involved when taking into account the mutual perturbation of the neighbouring components.

Since the formulae obtained are for most cases in agreement with the observation, the usual spin-spin interaction in the case of Σ terms as well as the interaction between rotation and spin are not usually taken into account here. In the case of the experimental disagreements mentioned before, however, it is rather surprising that the doublet formulae have been and still are in agreement with the experimental data. As well known, doublet terms come into being when there is only one electron outside the closed shell. In such cases, therefore, when spin-spin interaction is out of question the formulae agree with the observation, whereas in the case of higher multiplicity, that is, when more electrons are found outside the closed shell and an interaction between their spins is possible, there are cases when the formulae are not in agreement with the observation. This suggested the investigation of the results which would be obtained by taking into account the spin-spin interaction for π and Δ terms of higher multiplicity.[10] Surprisingly it turned out that by taking into account the spin-spin interaction, exactly the same result is obtained as from the intercombination perturbations transmitted by the spin-orbit interaction; in other words, the experimental deviations can be interpreted equally well by the spin-spin interaction, that is, by a mechanism completely different from the earlier one. Thus we cannot but assume that the experimental deviations are brought about by the joint influence of these two interactions.[11]

---

[2] R. N. Dixon, *Canad. J. Phys.*, **37**, 1171 (1959).

[3] M. Ishaque and R. W. B. Pearse, *Proc. Roy. Soc.*, **156 A**, 221 (1936); **173 A**, 265 (1939), F. Legay, *Canad. J. Phys.*, **38**, 797 (1960).

[4] A. E. Douglas and M. Frackowiak, *Canad. J. Phys.*, **40**, 832 (1962).

[5] J. G. Phillips, *Astrophys. J.*, **114**, 1952 (1951).

[6] P. K. Carroll, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2861 (1962).

[7] T. E. Nevin, *Phil. Trans. Roy. Soc.* (London) **237**, 471 (1938).

[8] I. Kovács, *Canad. J. Phys.*, **36**, 309, 329 (1958).

[9] A. Budo and I. Kovács, *Act. Phys. Hung.*, **4**, 273 (1954), *J. Chem. Phys.*, **23**, 751 (1955).

On the basis of the above considerations, in the case of triplet and quartet terms the following formulae result for the perturbed values of terms:

$$^{2S+1}F'_{\Omega}(J) = {}^{2S+1}F_{\Omega}(J) + \beta \sum_{i=\Lambda+S-1}^{\Lambda-S+1} S^2_{i,N} \quad (\Omega = \Lambda - S, \Lambda - S + 1, \ldots, \Lambda + S)$$

where J means the rotational quantum number in the case when the resultant spin moment is still quantized to the orbital angular moment pointing in the direction of the molecular axis, that is, for slower rotation. The first term on the right side signifies the term values calculated on the basis on the triplet[12] and quartet[13] formula, respectively, the constant is the constant of the spin-spin interaction and that of the matrix element of the perturbation with the $^1\Pi$, $^1\Delta$, and $^2\Pi$ terms, respectively, as well as the distance of the perturbing term. The S_{iN}-s mean the transformation matrix elements. These matrix elements are the coefficients of those linear combinations by which the perturbed eigenfunctions — obtained by taking into account the neglected terms — can be produced from the eigenfunctions resulting from the separation of the wave equation.[14, 15] These depend, especially in the case of quartet terms, in a very complicated manner on the rotational quantum number, on the rotational and multiplet splitting constant, therefore their calculation for each single quantum number is laborious and lengthy.[16] If on the basis of the above formulae the differences between the perturbed and unperturbed

[10] I. Kovács, *Act. Phys. Hung.*, **10**, 255 (1959).
[11] I. Kovács, *Phys. Rev.*, **128**, 663 (1962).
[12] A. Budo, *Z. Phys.*, **96**, 219 (1935).
[13] W. H. Brandt, *Phys. Rev.*, **50**, 778 (1936).
[14] A. Budo, *Z. Phys.*, **105**, 579 (1937).
[15] I. Kovács, *Canad. J. Phys.*, **38**, 955 (1960).
[16] A. Budó and I. Kovács, *Phys. Z.*, **45**, 122 (1944).

multiplet splittings between the neighbouring components are calculated we have, for example, in the case of $^3\Pi$ state the following :

$$\left.\begin{aligned}\Delta F'_{01} - \Delta F_{01} &= \beta(S^2_{1,\,J-1} - S^2_{1,\,J})\\ \Delta F'_{12} - \Delta F_{12} &= \beta(S^2_{1,\,J} - S^2_{1,\,J+1})\end{aligned}\right\}$$

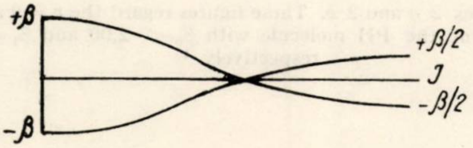
It is very interesting that the transition between Hund's case a and b) can be found on that basis too :

$$\begin{array}{ll} \text{in Hund's case a)} & \text{and in Hund's case b)}\\ S^2_{1,\,J-1} = 0 & S^2_{1,\,J-1} \sim 1/2\\ S^2_{1,\,J} \quad\;\; = 1 & S^2_{1,\,J} \quad\;\; \sim 0\\ S^2_{1,\,J+1} = 0 & S^2_{1,\,J+1} \sim 1/2 \end{array}$$

and so

$$\begin{array}{lll} & \text{case a)} & \text{case b)}\\ \Delta F'_{01} - \Delta F_{01} & = -\ \beta & = +\ \beta/2\\ \Delta F'_{12} - \Delta F_{12} & = +\ \beta & = -\ \beta/2 \end{array}$$

which means that figures of such forms are to be obtained :



At lower rotational quantum numbers the term is nearer to Hund's case a) while at higher rotational quantum numbers to Hund's case b). By comparing the above mentioned results with the deviations of the multiplet splittings experimentally observed and calculated by the old theory, the result obtained can be seen in the following figures.

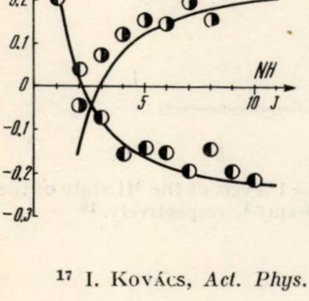
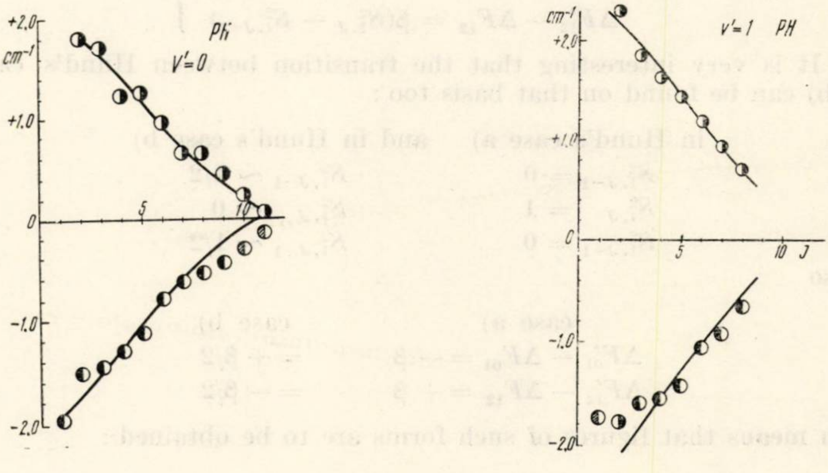


Fig. 1. — The circles denote the differences between the observed and calculated values of the mutual distances of the neighbouring components, i.e. for $^3\Pi$ state : $(F_0 - F_1)^{\text{obs}} - (F_0 - F_1)^{\text{calc}} = \Delta F'_{01} - \Delta F_{01}$ and $(F_1 - F_2)^{\text{obs}} - (F_1 - F_2)^{\text{calc}} = \Delta F'_{12} - \Delta F_{12}$. The solid lines show the deviations computed theoretically by taking into account the spin-spin and the spin-orbit interaction, i.e. for $^3\Pi$ state : $\beta_\tau(S^2_{1,\,J-1} - S^2_{1,\,J})$ and $\beta_\pi(S^2_{1,\,J} - S^2_{1,\,J+1})$. This figure regards the $v = 0$ level of the $A^3\Pi$ state of the NH molecule using $\beta = 0.458\ \text{cm}^{-1}$.[17]

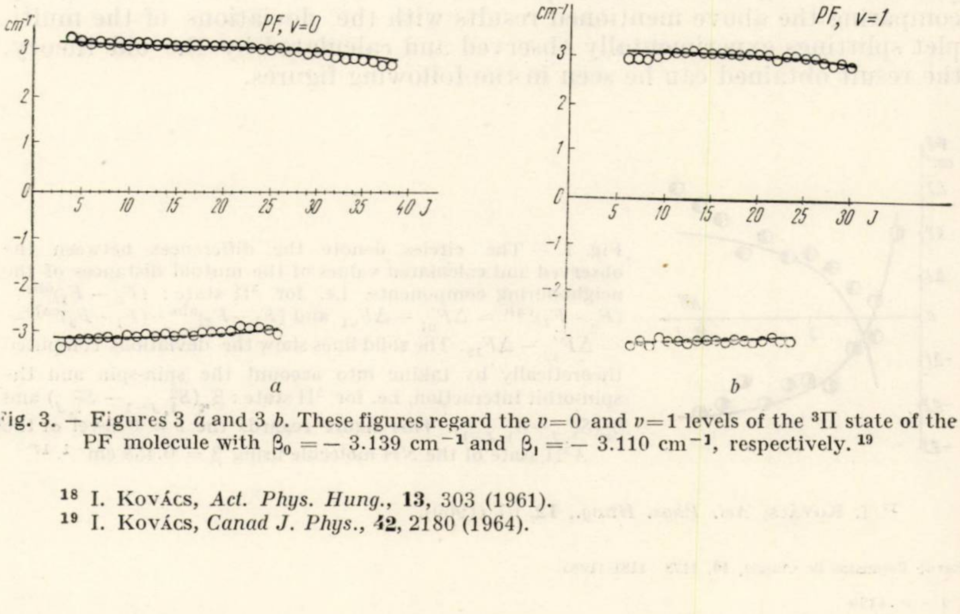
---

[17] I. KOVÁCS, *Act. Phys. Hung.*, **12**, 67 (1960).



a *b*

Fig. 2. — Figures 2 *a* and 2 *b*. These figures regard the $v = 0$ and $v = 1$ levels of the $^3\Pi$ state of the PH molecule with $\beta_0 = -2.00$ and $\beta_1 = -2.40$ cm^{-1} respectively.[18]



a *b*

Fig. 3. — Figures 3 *a* and 3 *b*. These figures regard the $v=0$ and $v=1$ levels of the $^3\Pi$ state of the PF molecule with $\beta_0 = -3.139$ cm^{-1} and $\beta_1 = -3.110$ cm^{-1}, respectively.[19]

[18] I. Kovács, *Act. Phys. Hung.*, **13**, 303 (1961).

[19] I. Kovács, *Canad J. Phys.*, **42**, 2180 (1964).

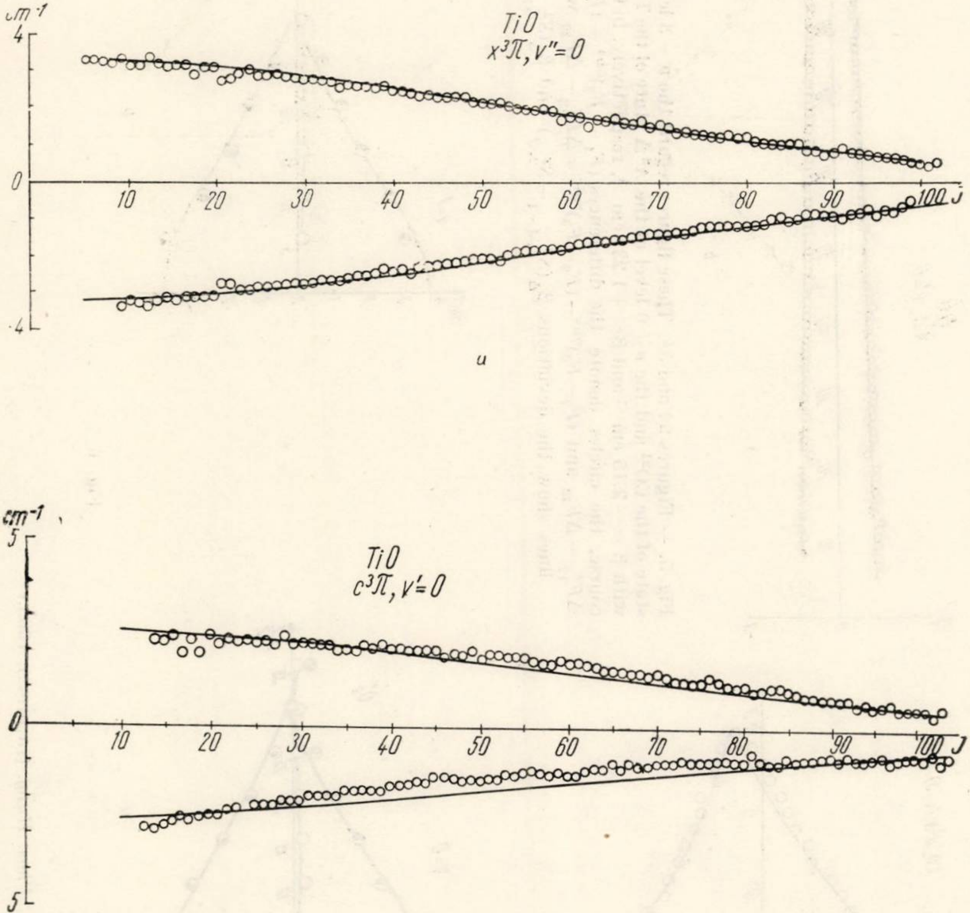
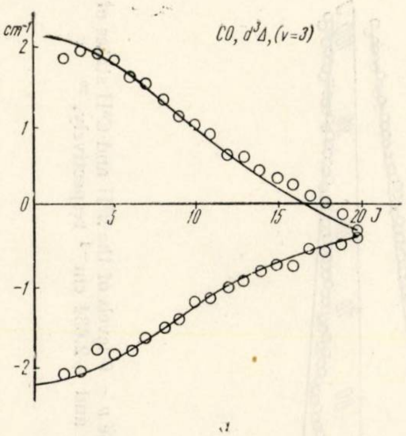


Fig. 4.—Figures 4 *a* and 4 *b*. These figures regard the $v = 0$ levels of the $x^3\Pi$ and $C^3\Pi$ states of the TiO molecule with $\beta = -3.320$ cm^{-1} and $+2.634$ cm^{-1} respectively. [20]

[20] I. Kovács, *J. Mol. Spectr.*, **18**, 229 (1965).



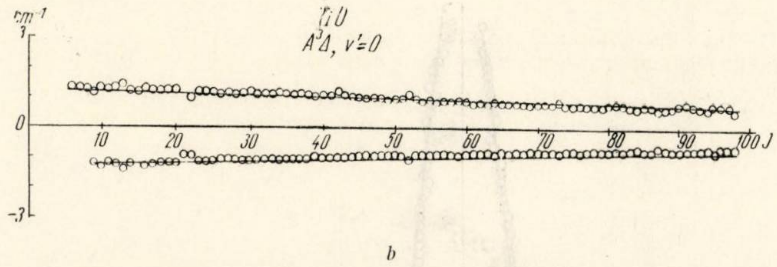


Fig. 5. — Figures 5*a* and 5*b*. These figures regard the $v = 3$ level of the $d^3\Delta$ state of the CO^{21} and the $v = 0$ level of the $A^3\Delta$ state of the TiO molecules[20] with $\beta = -2.15$ cm^{-1} and $\beta = +1.237$ cm^{-1}, respectively. In these cases, of course, the circles denote the differences $(F_1 - F_2)^{\text{obs}} - (F_1 - F_2)^{\text{calc}} = \Delta F'_{12} - \Delta F_{12}$ and $(F_2 - F_3)^{\text{obs}} - (F_2 - F_3)^{\text{calc}} = \Delta F'_{23} - \Delta F_{23}$ while the solid lines show the deviations $\beta_\Delta(S^2_{2,J-1} - S^2_{2,J})$ and $\beta_\Delta(S^2_{2,J} - S^2_{2,J+1})$.

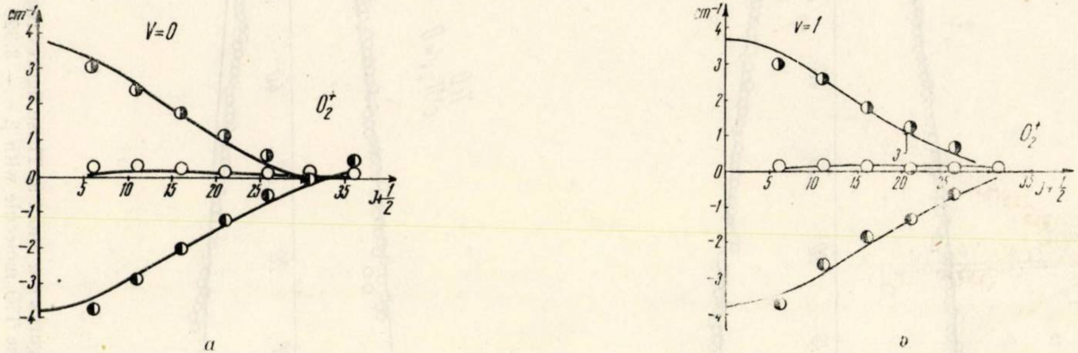


Fig. 6

---

[21] I. Kovács, *Act. Phys. Hung.* (in press), 1965.

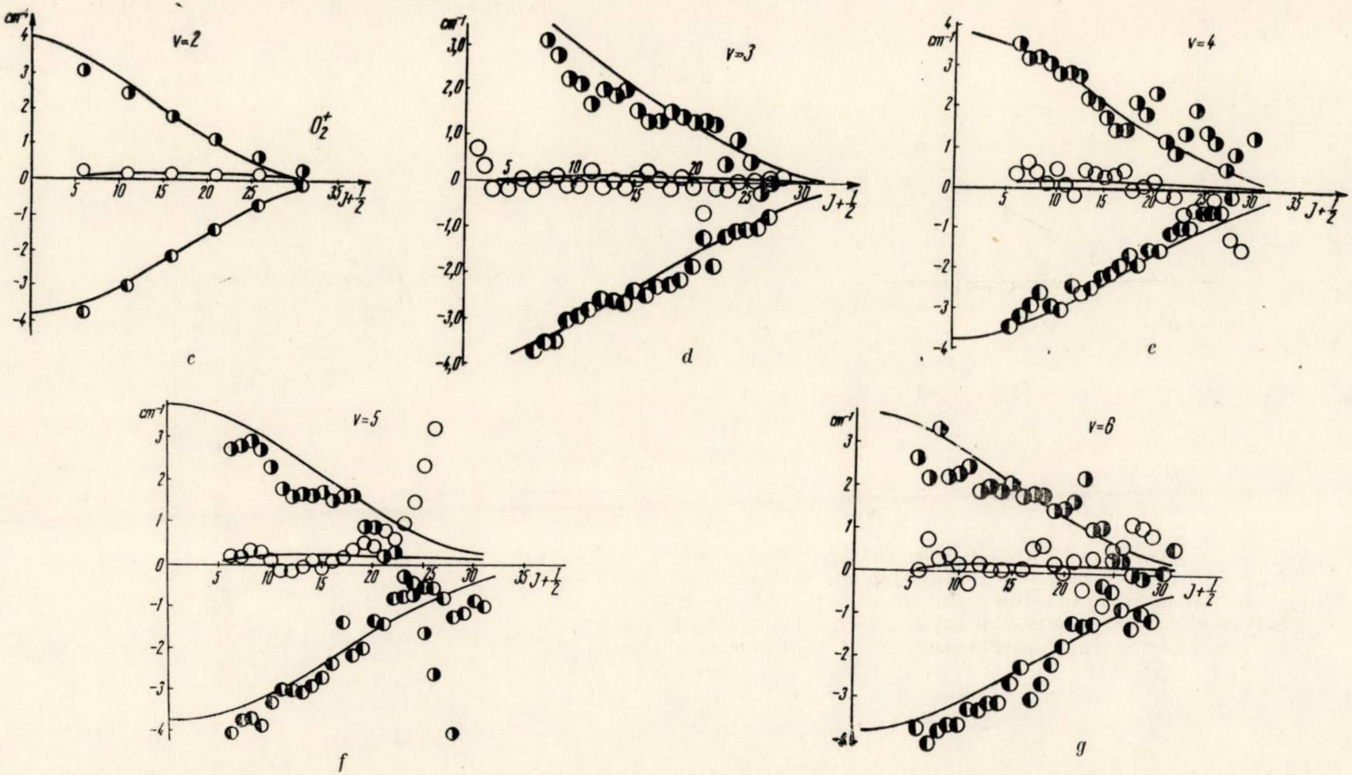


Fig. 6. — Figures 6*a*, 6*b*, 6*c*, 6*d*, 6*e*, 6*f*, 6*g*. In the case of $^4\Pi$ state the circles denote the differences $(F_i - F_k)^{\text{obs}} - (F_i - F_k)^{\text{calc}} = \Delta F'_{ik} - \Delta F_{ik}$, $(ik) = \left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$, $\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right)$ $\left(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}\right)$, while the solid lines show the deviations $\beta[S^2_{3/2,\,N} + S^2_{1/2,\,N} - S^2_{3/2,\,N'} - S^2_{1/2,\,N'}]$, $(N, N') = (J - {}^3/_2,\ J - {}^1/_2)$, $(J - {}^1/_2,\ J + {}^1/_2)$, $(J + {}^1/_2,\ J + {}^3/_2)$. These figures regard the $v = 0,1,2,3,4,5,6$, levels of the 4Π state of the O_2^+ molecule with $\beta = -3.712, -3.746, -3.783, -3.823, -3.820, -3.800, -3.800$ cm^{-1}, respectively.[9, 10, 22]

---

[22] I. Kovács and S. Weniger, *J. Phys.*, **23**, 377 (1962).

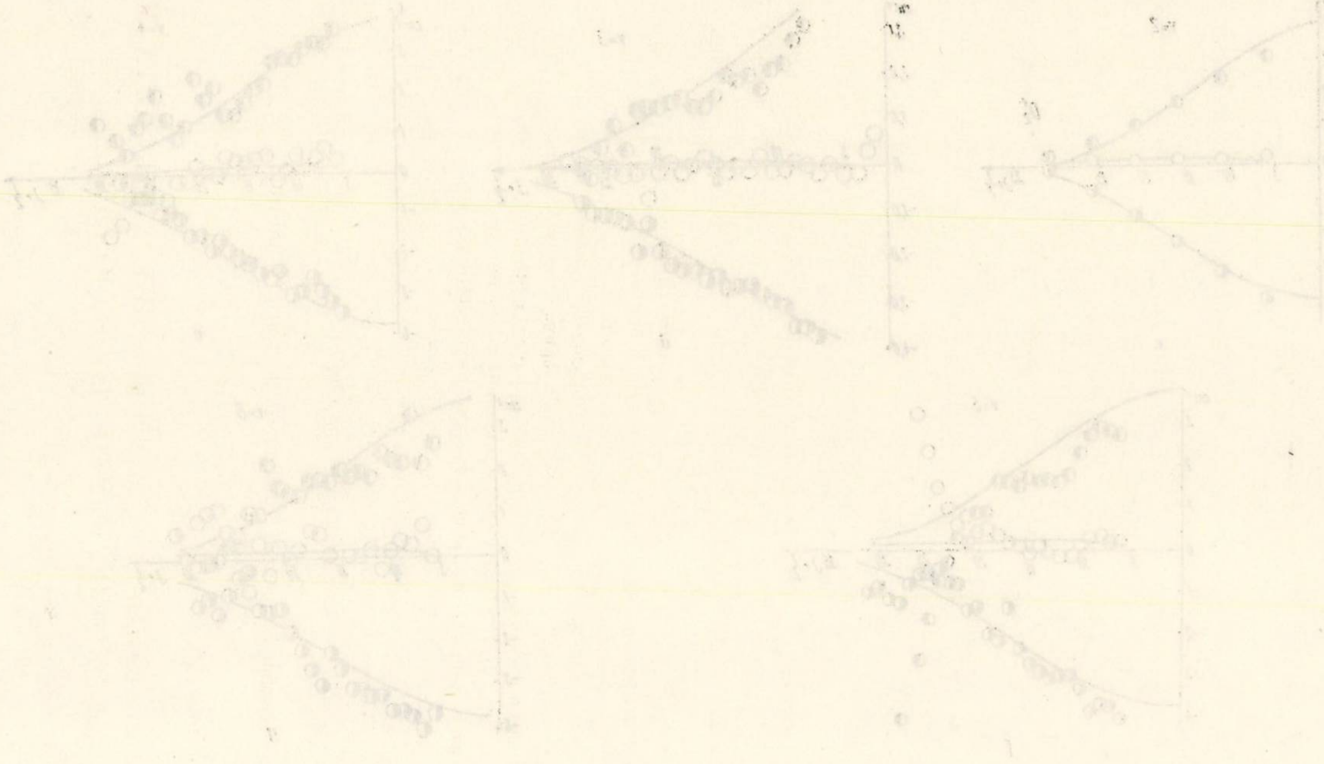


Fig. 8. — Figures 8a, 8b, 8c, 8d, 8e, 8f, 8g. In the case of ⁴Π state the circles denote the differences $(F_1 - F_2)^{obs} - (F_1 - F_2)^{calc} = \Delta F_{12}$ − ΔF_{12} (4) [illegible], while the solid lines show the deviations [illegible] $(N, N') = (J - \frac{3}{2}, J - \frac{1}{2}), (J - \frac{1}{2}, J + \frac{1}{2}), (J + \frac{1}{2}, J + \frac{3}{2})$. These figures regard the $v = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$, levels of the ⁴Π state of the O_2^+ molecule with [illegible] $= -3.712, -3.746, -3.785, -3.823, -3.820, -3.860, -3.900$ cm⁻¹, respectively.[8, 10, 22]

[22] L. Kovács and S. Weniger, J. Phys., 23, 373 (1962).

Revue Roumaine de Chimie, 10, 1183–1187 (1965)

STÉRÉOCHIMIE DES HYDRAZONES : LA VIBRATION DE VALENCE DU GROUPEMENT NH *

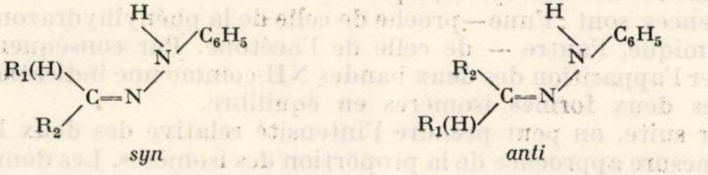
D. HADŽI et J. JAN

Institut B. Kidrič et J. Stefan, Ljubljana, Yougoslavie

Reçu le 2 avril 1965

La vibration de valence du groupement NH des phénylhydrazones des quelques aldéhydes aliphatiques se présente sous la forme d'un doublet dont les composantes sont séparées de 30 cm^{-1} environ. Les deux bandes sont attribuées à deux isomères géométriques comme une conséquence de la rotation empêchée autour de la liaison C=N. L'interaction stérique entre l'hydrogène du groupement NH et le radical alcoyle accroît la fréquence de la vibration de valence du groupement NH.

L'existence des isomères *syn* et *anti* chez les phénylhydrazones des aldéhydes aliphatiques a été mise en évidence par Karabatsos et collaborateurs [1] en utilisant la résonance magnétique nucléaire :



syn *anti*

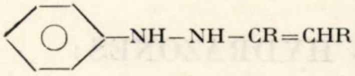
L'inspection des dessins des rayons van der Waals et des modèles moléculaires exécutés à l'échelle a démontré que, chez les isomères *anti* des phénylhydrazones des aldéhydes, un empêchement stérique considérable entre l'hydrogène du groupement NH et l'alcoyle a lieu, tandis que, chez l'isomère *syn*, le groupement NH est libre.

Le but de ce travail est d'étudier l'influence de l'empêchement stérique sur la bande NH et d'utiliser les résultats pour l'étude de la stéréochimie des différents hydrazones. Il est bien connu que les hydrazones (*c*) peuvent se transformer par prototropie en forme ène-hydrazinique (*a*) et azoïque (*b*)

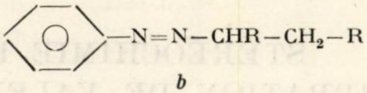
---

* Communication faite à la 3e Conférence de Spectroscopie, Bucarest, décembre 1964.

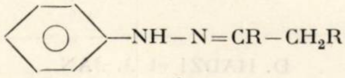
[1] G. J. Karabatsos et R. A. Taller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 3624 (1963).



a



b



c

Cependant, O'Connor [2] et Karabatsos [1] ont démontré que la forme hydrazonique (*c*) est la plus stable chez les phénylhydrazones et particulièrement chez les nitro-phénylhydrazones. C'est pourquoi nous avons choisi pour notre étude une série de phénylhydrazones et nitro-phénylhydrazones des aldéhydes et cétones aliphatiques et aromatiques. La rapidité de la préparation des solutions et l'enregistrement des spectres étaient tels que l'apparition des quantités notables d'autres formes tautomères était exclue.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Chez la phénylhydrazone de l'aldéhyde formique, le groupement NH n'est pas stériquement empêché, tandis que, chez la phénylhydrazone de l'acétone, l'empêchement a lieu à condition que le squelette Ph—N—N=C soit plan. Nous attribuons la fréquence plus élevée dans ce dernier cas au potentiel répulsif entre les protons du groupement méthyle et celui du NH. Cette explication est basée sur l'analogie avec les anilines substituées en *ortho* par des radicaux alcoyles volumineux [3]. Les spectres des autres phénylhydrazones des aldéhydes aliphatiques montrent deux bandes NH dont les fréquences sont : l'une—proche de celle de la phénylhydrazone de l'aldéhyde formique, l'autre — de celle de l'acétone. Par conséquent, on peut considérer l'apparition des deux bandes NH comme une indication de l'existence des deux formes isomères en équilibre.

Par suite, on peut prendre l'intensité relative des deux bandes NH comme mesure approchée de la proportion des isomères. Les données assemblées dans le tableau 1 montrent que l'intensité de la bande vers 3 370 cm^{-1} décroît en allant des aldéhydes à radicaux plus petits vers les radicaux plus volumineux (fig. 1). Cette bande est aussi relativement plus basse chez les nitro-phénylhydrazones que chez les phénylhydrazones s'il s'agit de la même aldéhyde. La bande vers 3 370 cm^{-1} n'apparaît pas du tout chez les phénylhydrazones des aldéhydes aromatiques. Evidemment, l'empêchement serait si grand — et cela est montré aussi par les modèles — que l'isomère *anti* n'existe pas.

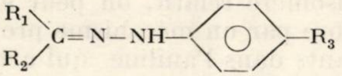
---

[2] R. O'Connor, *J. Org. Chem.*, **26**, 4375 (1961).
R. O'Connor et W. Rosenbrook Jr., *J. Org. Chem.*, **26**, 5208 (1961).

[3] P. J. Krueger, *Canad. J. Chem.*, **40**, 2300 (1962).

Tableau 1

Les fréquences de la vibration de valence du groupement NH de quelques phénylhydrazones (solution dans $CHCl_3$, conc. 0,02 M)



R_1	R_2	R_3	Fréquence en cm^{-1}			
H	H	NO_2	3346			
CH_3	CH_3	NO_2	3379			
iso C_3H_7	iso C_3H	NO_2	3379			
			syn	(%)	*anti*	(%)
CH_3	H	H	3346	(46)	3370	(54)
CH_3	H	NO_2	3351	(67)	3377	(33)
C_2H_5	H	CH_3	3342	(62)	3367	(38)
C_2H_5	H	H	3344	(64)	3368	(36)
C_2H_5	H	NO_2	3348	(88)	3374	(12)
C_3H_7	H	CH_3	3344	(63)	3367	(37)
C_3H_7	H	H	3345	(69)	3372	(71)
C_3H_7	H	NO_2	3349	(76)	3376	(24)
iso C_3H_7	H	CH_3	3343	(73)	3371	(27)
iso C_3H_7	H	H	3345	(77)	3372	(23)
iso C_3H_7	H	NO_2	3349	(100)	—	—
C_6H_5	H	H	3342	(100)	—	—
C_6H_5	H	NO_2	3344	(100)	—	—

Les chiffres entre parenthèses indiquent les intensités relatives des bandes en %

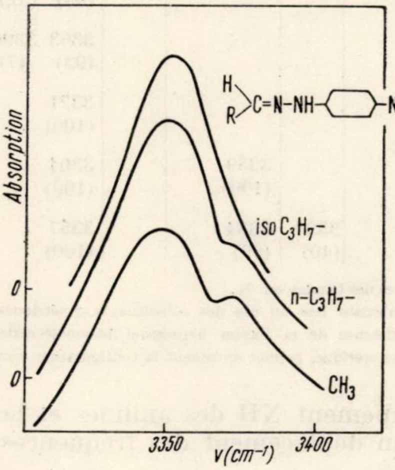


Fig. 1. — Comparaison des bandes νNH des pNO_2 — phénylhydrazones de quelques aldéhydes aliphatiques

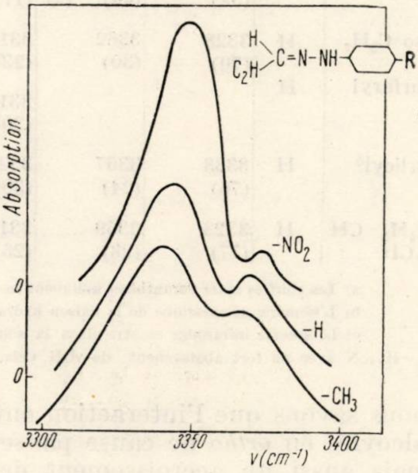
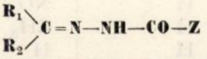


Fig. 2. — Comparaison des bandes νNH de quelques phénylhydrazones (substitués) de l'aldéhyde propionique

L'influence des substituants CH_3 et NO_2 dans le cycle benzénique (fig. 2) sur l'intensité relative des deux bandes NH paraît étrange. Cependant, en supposant toujours que l'intensité de chacune des deux bandes indique la quantité de l'isomère relatif, on peut expliquer l'influence des substituants sur l'équilibre par un mécanisme proposé par Mason.[4] Selon cet auteur, les substituants dans l'aniline qui attirent les électrons favorisent la réhybridisation des orbitales atomiques de l'azote vers l'état *sp* ^{2}, parce que le doublet libre, prenant plutôt le caractère *p*, se déplace vers le noyau. Pour l'état *sp* ^{2} les valences sont dans un plan et ceci augmente l'empêchement stérique du groupement NH. Par conséquent, la quantité de l'isomère *anti*, qui est le plus empêché, diminue.

Il faut bien admettre que les intensités données dans le tableau 1 ne sont qu'une mesure de quantité des isomères assez approximative, car nous savons que l'interaction entre le groupement NH des anilines et les alcoyles en *ortho* ne cause pas seulement un déplacement des fréquences, mais aussi un accroissement de l'intensité.

Tableau 2

Les bandes νNH de quelques hydrazones  **(fréquences en cm^{-1}) a**

$$R_1R_2C{=}N{-}NH{-}CO{-}Z$$

R_1	R_2	Z: CH_3-			C_6H_5-		$(C_2H_5)_2N-$		$(C_6H_5)_2N-$	
		cis	*trans*		*cis*	*trans*	*cis*	*trans*	*cis*	*trans*
CH_3	CH_3[b]	3360 (80)	3398 (20)		3351 (19)	3404 (81)		3386 (100)		3398 (100)
		syn	*syn*	*anti*	*syn*	*syn*	*syn*	*syn*		*syn*	*anti*
CH_3	H	3330 (52)	3361 (44)	3393 (4)	3321 (17)	3361 (83)				3364 (68)	3395 (32)
iso C_3H_7	H	3328 (70)	3362 (30)		3318 (23)	3364 (77)				3363 (93)	3396 (7)
furfuryl	H				3313 (30)	3359 (70)				3371 (100)	
salicyl[c]	H	3333 (76)	3367 (24)		3322 (30)	3368 (70)		3389 (100)		3364 (100)	
C_6H_5-CH $=CH$	H	3323 (77)	3359 (23)		3314 (26)	3359 (74)	3334 (40)	3384 (60)		3357 (100)	

a) Les chiffres entre paranthèses indiquent les intensités relatives des bandes en %.

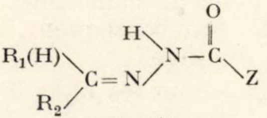
b) L'isomérie géométrique de la liaison hydrazonique C=N n'existe pas au cas des substituants symétriques.

c) Le spectre infrarouge montre dans la solution diluée l'existence de la liaison hydrogène intramoléculaire O–H...N avec un fort abaissement de νOH. Cela, à cause de l'effet stérique, permet seulement la configuration *syn*.

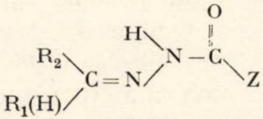
---

[4] S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3619 ;
J. J. Elliott et S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1275.

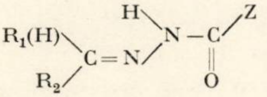
L'existence des isomères en équilibre peut être démontrée par analogie aussi chez les acylhydrazones et semicarbazones. Nous avons trouvé chez un nombre d'acylhydrazones et semicarbazones une ou deux bandes NH, mais chez l'acétylhydrazone de l'aldéhyde acétique il y en a trois (tableau 2). Les fréquences diffèrent parfois sensiblement de celles observées chez les phénylhydrazones. Par analogie avec les amides, [5] on peut s'attendre, outre l'isomérie *syn—anti* de rotation autour de la liaison C=N, encore à une autre autour de la liaison N-acyl (isomères *cis-trans*) :



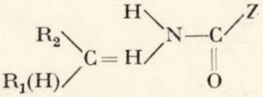
syn, cis



anti, cis



syn, trans



anti, trans

Tous les quatre isomères théoriquement possibles ne sont pas toujours probables, comme l'inspection des modèles à l'échelle le démontre. Nous attribuons les fréquences les plus basses aux isomères *syn, cis*. Ces basses fréquences s'expliquent par l'interaction entre l'oxygène carbonyle et le groupement NH, tandis que les fréquences les plus hautes sont dues aux isomères *anti, trans*.

L'augmentation en fréquence chez les acylhydrazones et semicarbazones en comparaison avec les phénylhydrazones est due, sans doute, à l'effet du groupement acyle ; cet effet peut être observé aussi en allant des amines aux amides simples.[6] Les valeurs les plus élevées (vers 3 400 cm^{-1}) se trouvent chez les 4,4'diphénylsemicarbazones, où les effets de compression du groupement NH par le radical alcoyle et l'effet de l'acyl sont combinés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les substances ont été synthétisées par des procédés décrits dans la littérature. Les spectres ont été enregistrés avec un appareil Perkin Elmer Mod. 521 à réseau. Les substances ont été dissoutes dans le chloroforme ; les cellules employées avaient une longueur de 2 mm.

---

[5] R. A. Russell et H. W. Thompson, *Spectrochimica Acta*, **8**, 138 (1956).

[6] P. Mirone, *Ann. Chim.* (*Roma*), **48**, 156 (1958).

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 1189–1193 (1965)

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНОЙ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ РЕНИЯ*)

Н. КРАСНОБАЕВА и Н. ЙОРДАНОВ

Институт общей и неорганической химии БАН, София

Получена 2 апреля 1965 г.

Применялся стилоскопный метод для анализа марганца и кремния в высококачественном чугуне. Работа проводилась со стилоскопом СЛ-11 с фотометрическим клином, используя метод стандартных графиков. Относительная погрешность метода не превышает 5—7%.

Восстановительная среда угольных электродов создает специфические условия для испарения рения из кратера угольного электрода. Вначале рений поступает в разряд в виде окисей. Затем, восстановленный до металлического состояния, рений задерживается в электроде т. к. температура не достаточна для его испарения. Когда все вещество испарится, рений опять поступает в разряд. От состава вещества зависит интенсивность поступления рения в начальный и последний момент экспозиции, что представляет собой одно из затруднений при спектральном определении рения. Самые чувствительные линии Re I 3460, 47 и Re I 3464,72 Å находятся в области цианового фона, что также представляет затруднение при анализе рения в угольных электродах. В природе рений чаще всего встречается в объектах, содержащих большие количества молибдена, а самая чувствительная линия Re I 3460,47 Å находится очень близко до линий Mo 3460,78 Å и Mn 3460,33 Å, что делает невозможным непосредственное определение рения на спектрографе средней дисперсии в этих объектах. Литературные данные о спектральном определении рения очень ограниченны. Обычно используют приборы с большой дисперсией или метод фракционной отгонки рения [1,2].

Мы поставили перед собой задачу исследовать возможность повышения чувствительности спектрального определения рения.

---

*) Сообщение, сделанное на 3-ей конференции по спектроскопии, Бухарест, декабрь 1964 года.

[1] А. К. РУСАНОВ, В. М. АЛЕКСЕЕВА и В. Г. ХИТРОВ, ,,Количественное спектральное определение редких и рассеяных элементов'', Госгеолтехиздат, Москва, 1960, стр. 167.

[2] С. К. КАЛИНИН, ,,Спектральный анализ минерального сырья'', Изд. АН Каз. ССР, 1962, стр. 175.

Для осуществления равномерной подачи рения в разряд мы использовали трубную печь, схема которой дана на рис. 1. Вещество помещается в фарфоровую лодочку. Сверху пипеткой с микровинтом наносят 0,1 мл концентрированной серной кислоты. Лодочку помещают в печь, нагретую до необходимой температуры. Нагревание регулируют латром. Температуру контролируют по показаниям милливольтметра, соединенного с термопарой. Через печь продувают соответствующий газ, скорость которого регулируют с помощью реометра. Серная кислота вытесняет Re_2O_7, которую продуваемый газ увлекает и вносит в разряд через канал серебряного электрода. Серебряные электроды применяются для устранения цианового фона. Следовательно, с помощью предложенного в настоящей работе приспособления может быть осуществлено несколько способов повышения чувствительности не только рения, но и других элементов:

1) разделение двух процессов — испарения и возбуждения;
2) возможность проведения химических реакций;
3) использование подходящей газовой среды;
4) устранение цианового фона.

Кроме того, приспособление удобно для исследований в относительно чистых условиях.

Мы исследовали влияние атмосферы кислорода, углекислого газа, азота и аргона. Вещество, содержащее рений, представляло собой нейтральный коллектор SiO_2 с прибавленным в виде раствора $KReO_4$. Предварительно была уточнена оптимальная температура — 390°C и оптимальная скорость газа (для кислорода — 26 л/час, для углекислого газа — 26 л/час, для азота — 25,2 л/час, для аргона — 32,4 л/час). Эти параметры были уточнены при изучении кривых — зависимости поступления рения в дугу от времени при различных скоростях продуваемого газа.

Изменение почернений линии Re I 3460,47 Å при найденных для каждого газа оптимальных условиях при испарении 50 γ Re дано на рис. 2. В атмосфере аргона энергия излучения линии самая высокая. Изменение почернений линий Re I 3460,47 и Re I 3464,72 Å в зависимости от концентрации рения отражено на калибровочных кривых (рис. 3,4). Кривые показывают, что лучшая чувствительность достигнута в атмосфере аргона.

Интенсивность спектральных линий непосредственно зависит от концентрации возбужденных атомов. Потенциал возбуждения рассматриваемых линий невысок — 3,57 и 3,58 эв. Температура нашей дуги, определяемая в основном ионизационным потенциалом серебра 7,57 эв, явно достаточна для их возбуждения. Концентрация возбужденных атомов рения зависит от степени диссоциации Re_2O_7:

$$2Re_2O_7 \rightleftarrows 4Re + 7O_2.$$

Однако следует ожидать, что в атмосфере кислорода диссоциация будет затруднена. Подобный эффект следовало бы ожидать и в атмосфере углекислого газа вследствие его диссоциации. Можно предпо-

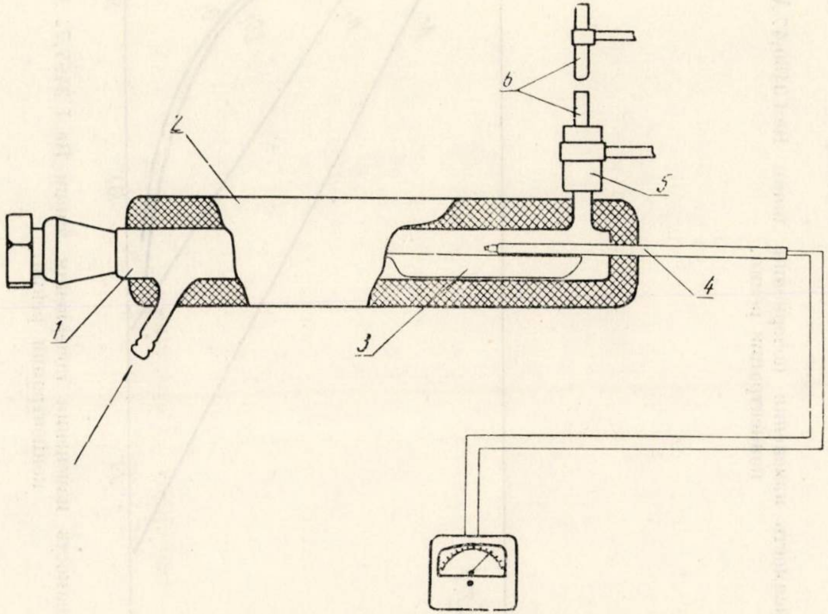


Рис. 1. — Схема приспособления:
1 — трубка из молибденового стекла, 2 — кожух, 3 — лодочка с веществом, 4 — термопара, 5 — графитовая муфта, 6 — серебряные электроды.

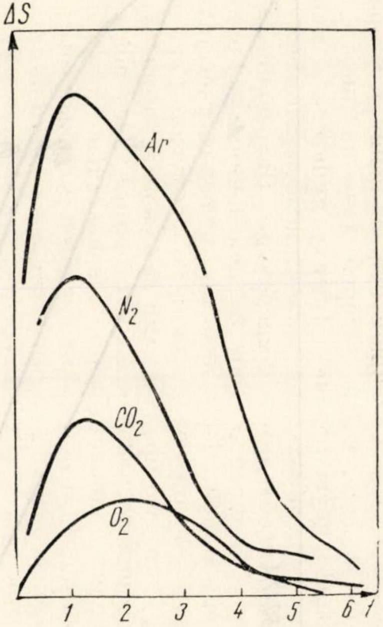


Рис. 2. — Изменение почернений линии Re I 3460,47 Å в зависимости от времени при испарении 50 γ Re.

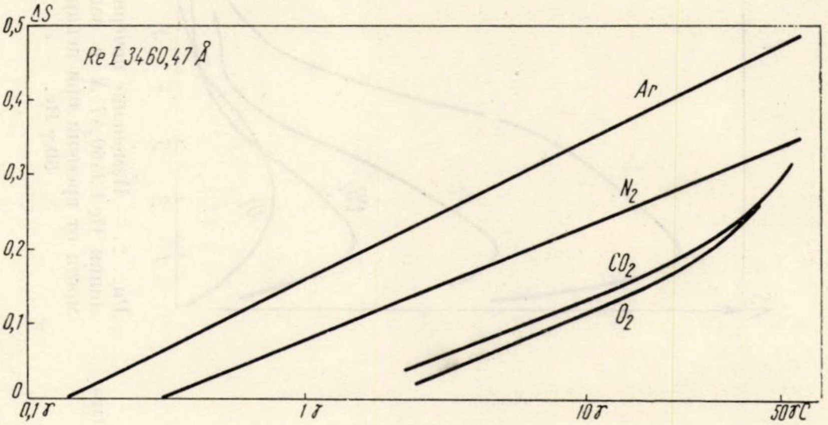


Рис. 3. — Зависимость изменения почернения линии Re I 3460,47 Å от концентрации рения.

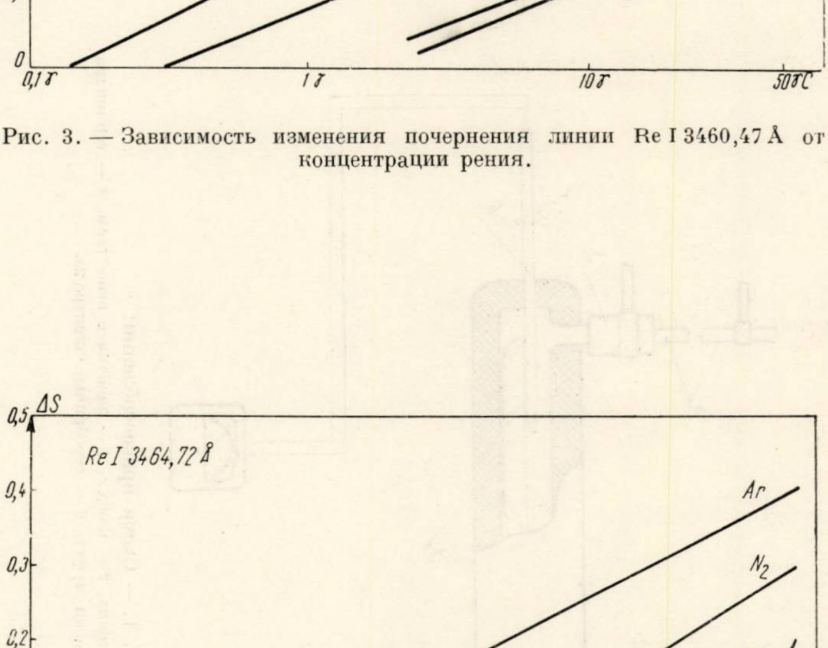


Рис. 4. — Зависимость изменения почернения линии Re I 3464,72 Å от концентрации рения.

ложить, что в атмосфере аргона и азота процесс диссоциации протекает практически до конца, т. к. парциальное давление кислорода ничтожно. Таким образом, количество атомов рения в свободном состоянии в атмосфере аргона и азота будет больше, чем в атмосфере кислорода и углекислого газа, чем объясняется и более высокая чувствительность в атмосфере аргона и азота. В свою очередь, более высокая чувствительность, достигнутая в атмосфере аргона, по нашему мнению, подтверждает высказанную Райхбаумом идею о роли диффузии атомов из дуговой плазмы при помещении источника света в атмосферу инертного газа [3]. В атмосфере аргона диффузионная продолжительность жизни атомов рения больше, чем в атмосфере азота вследствие разных их атомных весов, а отсюда и выше чувствительность.

---

[3] Я. Д. Райхбаум, ,,Труды III совещания спектроскопистов-аналитиков цветной металлургии'', 1960, стр. 239.

Revue Roumaine de Chimie, **10.** 1195–1199 (1965)

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВИЗУАЛЬНЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ В МАЛЫХ И СРЕДНИХ ЛИТЕЙНЫХ ЦЕХАХ*)

Р. БАРАКОВ и Д. ЖЕКОВА

Спектральная лаборатория завода им. Димитрова г. Руссе, Болгария

Получена 3 апреля 1965 г.

Опыт завода им. Димитрова г. Руссе (Болгария) указывает, что требования экспрессного контроля производства качественных чугунов типа СЧ 18—36 и КЧ 35—10 могут быть вполне удовлетворены стилоскопами и стилометрами являющимися дешевыми технически и экономически выгодными аппаратами для малых и средних литейных цехов.

Задачи нашей лаборатории неразрывно связаны с задачами производства и поэтому наше сообщение не претендует на какую-либо научную оригинальность; в нем рассматривается только одна практическая задача.

Все более широкое применение эмиссионного спектрального анализа на машиностроительных заводах в последние годы связано с повсеместным увлечением доставлять во всех случаях сложную и дорогостоящую аппаратуру. Однако малые и средние литейные цеха не в состоянии вкладывать столь большие средства и поэтому там экспрессный контроль качества металла ведется медленно, обычными химическими методами.

Нашей задачей было установить, каким образом при помощи несложной и дешевой аппаратуры можно удовлетворить требованию этих литейных цехов экспресс-анализами при производстве *качественных* чугунов типа СЧ — 18—36 и КЧ 30—8.

Всем известно, что стилоскопические определения методом сравнения аналитической линии с разными линиями основного металла отличаются сравнительно большой погрешностью: примерно на ±20%. Наличие фотометрического клина в стилоскопе СЛ—11, его низкая стоимость и простота конструкции позволили нам прибегнуть к нему для разрешения поставленной задачи.

Метод работы обычный, рекомендуемый в литературе для стилометров — метод стандартных графиков. Главная трудность состояла в необходимости подобрать такие условия, чтобы получить точные и воспроизводимые результаты для кремния в режиме низковольтной искры генератора стилоскопа СЛ—11.

---

*) Сообщение, сделанное на 3-ей конференции по спектроскопии, Бухарест, декабрь 1964 года.

В качестве эталонов используются литые образцы контролируемого производства, тщательно проверенные химическим путем. Как эталоны, так и производственные образцы отлиты в стальном кокиле диаметром 50 мм и толщиной стен 40 мм.

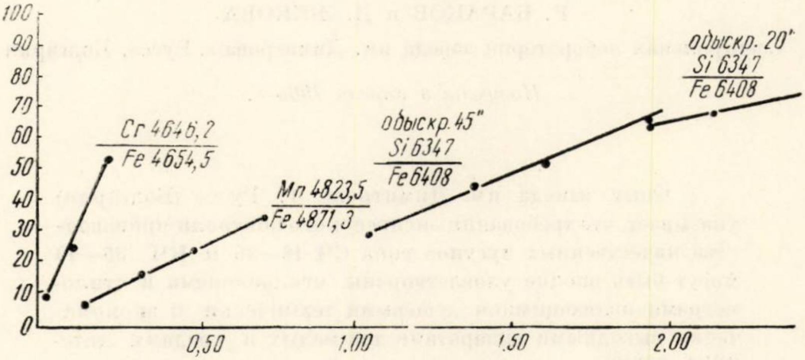


Рис. 1. — Градуировочные графики для анализа Mn, Cr и Si стилоскопом СЛ—11.

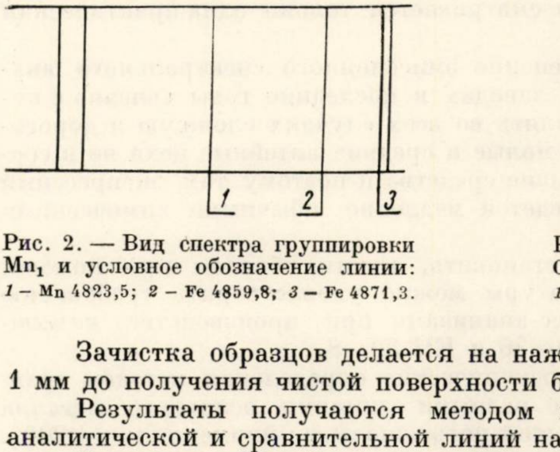


Рис. 2. — Вид спектра группировки Mn_1 и условное обозначение линии: *1* – Mn 4823,5; *2* – Fe 4859,8; *3* – Fe 4871,3.

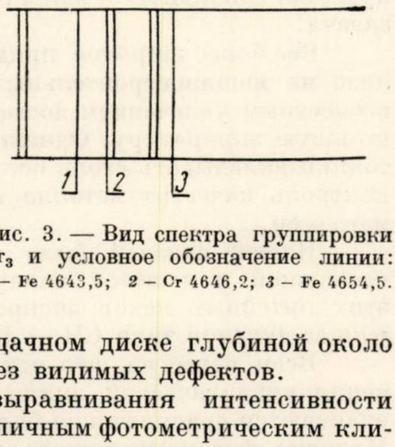


Рис. 3. — Вид спектра группировки Cr_3 и условное обозначение линии: *1* – Fe 4643,5; *2* – Cr 4646,2; *3* – Fe 4654,5.

Зачистка образцов делается на наждачном диске глубиной около 1 мм до получения чистой поверхности без видимых дефектов.

Результаты получаются методом выравнивания интенсивности аналитической и сравнительной линий наличным фотометрическим клином. Стандартные графики построены с помощью эталонов для каждого элемента. Координаты: процентное содержание элемента — фотометрическое число клина, что видно из рис. 1.

Для анализа марганца берется его линия в синей области спектра длиной волны Mn 4823,5Å, а под фотометрическим клином линия железа Fe 4871,3Å (рис. 2).

Хром определяется в фиолетовой области: Cr 4646,2Å, а линия железа 4654, 03 Å под клином (рис. 3).

По этим линиям получаются очень хорошие результаты для марганца в интервале концентрации 0,1–0,9% и для хрома – 0,03–0,3%. Режим работы: дуга переменного тока силой 4а, медный дисковый электрод. Аналитический промежуток 3 мм, предварительный обжиг 10 секунд.

Сравнительно большие трудности встречаются при анализе кремния низковольтной искрой. Точность и воспроизводимость его анализа в большой степени зависит от стабильности напряжения сети, качества зачистки электродных поверхностей и расстояния между ними, а также и от утомляемости глаз работающих. Ввиду этого следует строго соблюдать все условия, при которых был построен градуировочный график, обязательное применение стабилизатора напряжения, а также и ежечасные проверки положения графиков контрольным эталоном. Аналитическая линия кремния в красной области спектра Si 6347,01 Å, а под клином — железная Fe 6400,0 Å (рис. 4).

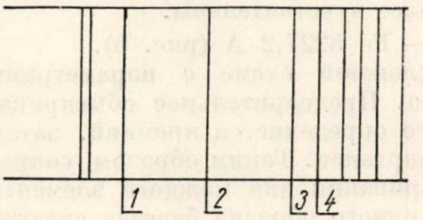


Рис. 4. — Вид спектра группировки Si$_2$ и условное обозначение линии: *1* – Si 6347,0; *2* – Si 6371,1; *3* – Fe 6400,0; *4* – Fe 6408,0.

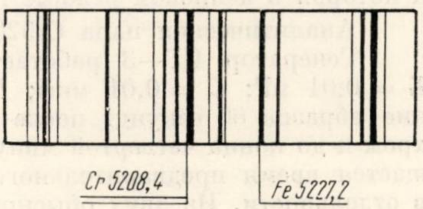


Рис. 5. — Вид спектра группировки Cr$_1$ для стилометрического определения.

Предварительное обыскривание, в зависимости от процентного содержания кремния:

40 сек. для кремния в концентрации 0,8—2%;

20 сек. для кремния в концентрации 2—3%.

Аналитический промежуток также 3 мм. Для одного анализа должны быть сделаны три определения. Продолжительность анализа одного образца по этим трем элементам всего 5—7 минут. Относительная ошибка в определении марганца и хрома — до 7%, а для кремния — до 10%. Ввиду естественной нестабильности низковольтной искры, 10% из результатов для кремния отличаются существенным образом от максимально допустимой погрешности.

Таким образом со стилоскопом СЛ—11 в продолжении четырех лет проводился контроль на Государственном машиностроительном заводе им. Г. Димитрова в г. Руссе (Болгария).

Новое производство ковкого чугуна марки КЧ 35—10, технологические границы которого для кремния только 1,1 — 1,3%, заставили лабораторию еще больше повысить точность анализа. Поэтому мы перешли к стилометру Ст-7 с двумя фотометрическими клинами и к искровому генератору ИГ-3, в котором искра очень стабильна. Кроме того, сравнительная и аналитическая линии могут быть приближены одна к другой, что облегчает их сравнение и повышает точность визуального определения. Метод работы — тот же метод стандартных графиков, получаемый теми же эталонами, описанными выше.

Мы поставили себе задачу провести анализ так, чтобы для определения трех элементов было необходимо только одно обыскривание образца, без изменений параметров искры генератора и электродов. Для анализа марганца и кремния использовались уже показанные линии. Для хрома берется группа в зеленой области спектра, к которой в искровом режиме глаза более чувствительны.

Аналитическая пара Cr5208,4 Å — Fe 5227,2 Å (рис. 5).

Генератор ИГ—3 работает по сложной схеме с параметрами $L = 0{,}01$ мГ; $C = 0{,}01$ мкф; $I = 3{,}0$ а. Предварительное обыскривание образца 60 секунд, после которого определяется кремний, затем хром и до конца четвертой минуты — марганец. Таким образом, сокращается время предварительного обыскривания для каждого элемента в отдельности. Из двух обыскриваний одного образца берется среднее арифметическое Δn и по градуировочному графику определяется процентное содержание элемента.

Электроды — медные, заточенные на конус под углом в 60° и усеченные на Ø = 5 мм.

Точность анализов при стилометрическом определении значительно выше по сравнению с точностью стилоскопа: погрешность не превышает 5% для марганца и 7% для кремния. Эти результаты относятся к 95% производственных образцов. Они вполне удовлетворительны для производства модифицированного ковкого чугуна марки КЧ 35—10.

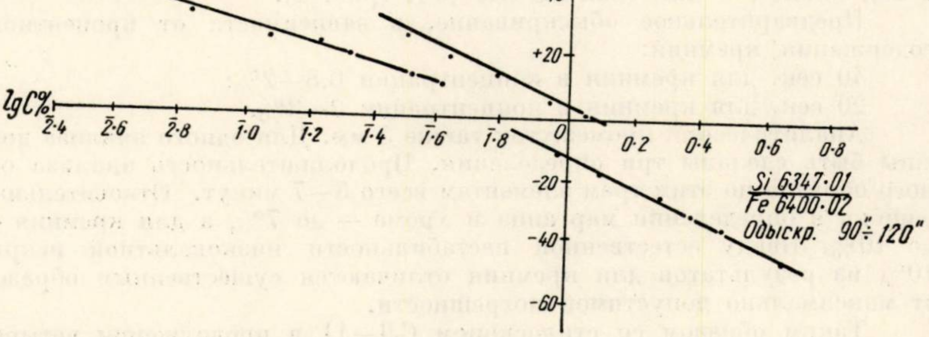


Рис. 6. — Градуировочные графики для стилометрического определения Mn, Cr и Si.

ВЫВОДЫ

Из вышесказанного видно, что для экспрессного анализа в литейных цехах, с годовой продукциеи качественного серого и ковкого чугуна примерно до 15000 тонн, нет необходимости во вкладывании дорогостоящей спектральной аппаратуры, а требования производства могут быть удовлетворены простыми по устройству и дешевыми по стоимости аппаратами, такими как СЛ-11 и Ст-7. Эти же апараты вполне пригодны и для удовлетворительного контроля легированных чугунов и сталей по всем остальным элементам.

Их црименение экономически является очень выгодным

Применение того или иного аппарата зависит от технологических и экономических соображений конкретного производства.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 1201–1224 (1965).

ELIMINIERUNGSREAKTIONEN AUS 1,2-DIHALOGENVERBINDUNGEN. I

ELIMINIERUNGEN VON BROM UND BROMWASSERSTOFF AUS 1,2-DIBROMCYCLOALKANEN

F. BADEA, S. ROȘCA, I. G. DINULESCU, MARGARETE AVRAM
und C. D. NENITZESCU

Aus dem Institut für organische Chemie der Akademie
und dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen
Hochschule „Gheorghe Gheorghiu Dej", Bukarest

Eingegangen am 6. Oktober 1965

Die von Basen bewirkten Eliminierungsreaktionen von Halogenwasserstoffen aus 1,2-Dihalocycloalkanen führen, laut Angaben der Literatur, zu 1-Halocycloalkenen, 1,3-Dienen und zu Monoolefinen (bisweilen zu Produkten von gleichzeitiger Eliminierung und Substitution). Das Entstehen der 1-Halocycloalkene und der 1,3-Cycloalkadiene entspricht den Voraussagen der bekannten Theorien über die Eliminierungsreaktionen aus Monohalogenverbindungen (E2-, E1cB-Mechanismen, usw.) dagegen ist die Bildung der Monoolefine durch die klassischen Mechanismen nicht zu deuten. Es wird experimentell bewiesen, daß die zu Monoolefinen führende Eliminierung von Brom eine von Bromid-Ionen katalysierte Reaktion ist.

Über die olefinerzeugenden Eliminierungsreaktionen aus monosubstituierten Halogeniden oder aus Estern, der allgemeinen Formel >CH—CX<, liegt eine reiche Literatur vor.[1-4] Weniger bekannt sind die Mechanismen der Eliminierungsreaktionen aus 1,2-disubstituierten Verbindungen, -CHY—CHX-, in welchen wenigstens eine der Funktionalgruppen ein stabiles Anion erzeugen kann (z.B. X=Cl, Br, $ArSO_3$ usw.), während die andere Gruppe auf den benachbarten Wasserstoff acidifizierend wirkt (Y = Halogen, RSO_2 usw.). Typische Reaktionen dieser Kategorie sind die Eliminierungen aus den 1,2-Dihalogenverbindungen (X=Y=ein Halogen). Die Reaktionen dieser Art interessierten uns im Zusammenhang mit unseren Arbeiten in der Cyclobutanreihe. Ältere Literaturangaben [5] sowie

---

[1] C. K. Ingold, „Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953, S. 419.

[2] J. F. Bunnett, *Angew. Chem.*, **74**, 731 (1962).

[3] C. K. Ingold, *Proc. Chem. Soc.*, **1962,** 265.

[4] D. V. Banthorpe, „Elimination Reactions", Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1963.

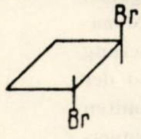
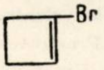
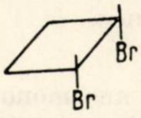
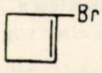
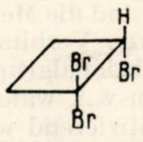
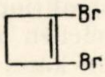
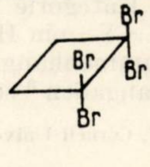
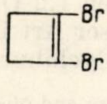
[5] R. Willstätter und W. v. Schmaedel, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **38,** 1992 (1905).

eigene Arbeiten[6,7] erwiesen, daß die Eliminierung von Bromwasserstoff aus 1,2-Dibromcyclobutan durch Basen nicht zu Cyclobutadien führt und also verschieden verläuft als aus Analogiegründen mit der entsprechenden Reaktion des 1,2-Dibromcyclohexans zu erwarten gewesen wäre. Es schien deshalb angebracht verschiedene cyclische 1,2-Dihalogenverbindungen bezüglich ihres Verhaltens gegenüber Basen einem komparativen Studium zu unterziehen.

Tabelle 1 faßt die Ergebnisse der wichtigsten uns zugänglichen Arbeiten über durch Basen katalysierte Eliminierungen aus monocyclischen vier- bis zehngliedrigen 1,2-Dihalogenverbindungen, sowie aus einigen di- und tricyclischen Systemen, zusammen. Es fällt sofort auf, daß die spärlichen Literaturangaben sich meistens auf unsystematische Arbeiten beziehen.

Tabelle 1

HX- und X_2-Eliminierungen aus Dihalogen- und Polyhalogencycloalkanverbindungen

Nr.	Halogenverbindung	Arbeitsbedingungen	Ergebnisse	Eliminierungsart	Literatur
1	2	3	4	5	6
1a		KOH (fest) 100—105°	 87 %	$E_{HBr,\ cis}$	5,8,9
b		KOH (fest) >210°	CH≡CH 30 %		5
c		Chinolin ; Sdp. oder 170°	Butadien (30 %) und eine nichtidentif. polym. Verb. (a)	$E_{Br_2,\ trans}$	5,6
2		KOH in EtOH ; (Rückfluß)	 70 % R.G. der E_{HBr} des *cis*-Isomeren >R.G. der E_{HBr} des *trans*-Isomeren	$E_{HBr,\ trans}$	9
3		20 % KOH in EtOH ; (Rückfluß)		$E_{HBr,\ trans}$ oder $E_{HBr,\ cis}$	10
4		20 % KOH in EtOH ; (Rückfluß)		$E_{Br_2,\ trans}$	10

---

[6] M. Avram, C. D. Nenitzescu und E. Marica, *Chem. Ber.*, **90**, 1857 (1957).

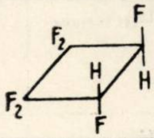
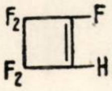
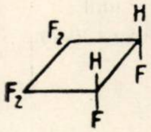
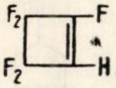
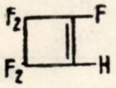
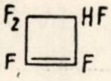
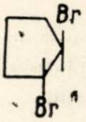
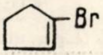
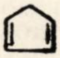
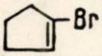
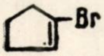
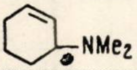
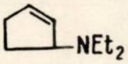
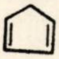
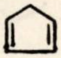
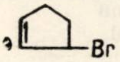
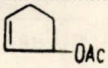
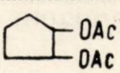
[7] M. Avram, E. Marica und C. D. Nenitzescu, *Studii şi Cercetări Chim.*, **7**, 155 (1959).

[8] H, Normant und P. Maitte, *Bull. Soc. chim. France*, **1960**, 1424.

[9] P. I. Abell und C. Chiao, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 3610 (1960).

[10] R. Willstätter und J. Bruce, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **40**, 3979 (1907).

Tabelle 1 (Fortsetzung)

1	2	3	4	5	6
5		KOH (fest ; schwache Erwärmung)	 75 %	E_{HF}, *cis*	11,12
6a		KOH (fest ; schwache Erwärmung)	 80 %	E_{HF}, *trans*	11
b		60 %KOH aq.19°	 Hauptprodukt  Nebenprodukt	E_{HF}, *trans*	12
7a		KOH (fest) 100°	 +  47 % ~ 5 %	E_{HBr}, *cis* und E_{2HBr}, *trans*	13
b		t-BuOK (fest)	 40 %	E_{HBr}, *cis*	14a
c		KOH in EtOH (Rückfluß)	 20 %	E_{HBr}, *cis*	9
d		15,3 % Me_2NH in C_6H_6 ; 110°	 85 %	E_{HBr}, *trans* und SN	13
e		Et_2NH in C_6H_6 ; 110°	 30 %	E_{HBr}, *trans* und SN	13
f		KOAc in HOAc ; 160°		E_{2HBr}, *trans*	14b
g		KOAc in HOAc	  1,5 % 60 %	E_{HBr}, *trans* und E_{2HBr}, *trans*	14a
h		KOAc in NMP	 	E_{2HBr}, *trans* und SN	14a

---

[11] I. L. Knunyants, M. P. Krasuskaya, E. J. Myslov und J. A. Muhtarov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1962**, 2141.

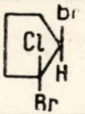
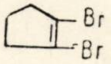
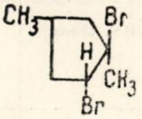
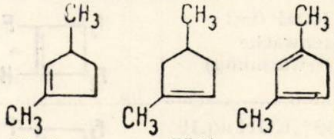
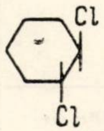
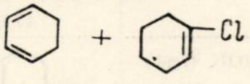
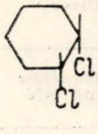
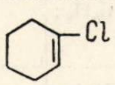
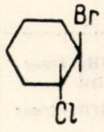
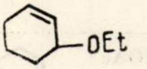
[12] G. Fuller und J. L. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3198.

[13] P. Maitte, *Bull. Soc. chim. France*, **1959**, 499.

[14a] N. D. Zelinsky und R. J. Lewina, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **66**, 477 (1933).

[14b] I. G. Dinulescu, M. Avram und C. D. Nenitzescu, unveröffentlicht.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

1	2	3	4	5	6
8		KOH in EtOH ; (Rückfluß)		E_{HCl}, *trans*	15
9		47 % NaOH in Glykol : ~ 200°	55 % Umsetzung (c)  25 % 75 % 33 % 67 %	E_{Br_2}, *trans* und E_{2HBr}, *trans*	16
10a		1 M KOH in MeOH ; (Rückfluß)	1–2 % Umsetzung (d)		17
b		Kin. Mess. (0.1 M NaOH in 80 % EtOH)	Bei 30° ; $\frac{k(E_{HCl})}{k(E_{HBr} \text{ aus } C_6H_{11}Br)} = 0{,}00200$	E_{HCl}, *cis*	18
c		Chinolin (im Verhältnis 3: 1) ; Rückfluß, 3 Std.	 47 % 40 %	E_{2HCl}, *trans* und E_{HCl}, *cis*	17
11a		1 M KOH in MeOH ; (Rückfluß)	80 % Umsetzung (d)		17
b		Kin. Mess. (0,1 M NaOH in 80 % EtOH)	Bei 30° ; $\frac{k(E_{HCl})}{k(E_{HBr} \text{ aus } C_6H_{11}Br)} = 1{,}4$	E_{HCl}, *trans*	18
c		Chinolin (im Verhältnis 3 :1) ; Rückfluß 0,5 Std.	 77 %(e)	E_{HCl}, *trans*	17, 19, 20
12a		EtONa (im Verhältnis 3 :1) ; Rückfluß 3,5 Std.	 80 %	E_{HBr}, *trans* und SN	21
b		Kin. Mess. (0,1 M NaOH in 80 % EtOH)	Bei 30° ; $\frac{k(E_{HBr})}{k(E_{HBr} \text{ aus } C_6H_{11}Br)} = 0{,}14$	E_{HBr}, *cis*	18

---

[15] M. F. Chestakowsky, *Bull. Soc. chim. France*, [5] **3**, 1732 (1936).

[16] V. A. Mironov und A. N. Elizarova, *Zhur. obshch. Khim.*, **32**, 2731 (1962).

[17] H. C. Stevens und O. Grummitt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 4876 (1952).

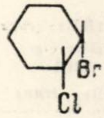
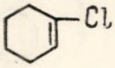
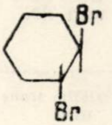
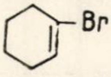
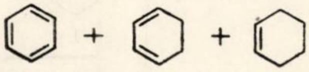
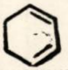
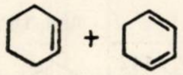
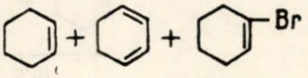
[18] H. L. Goering und H. H. Espy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1454 (1956).

[19] B. Carroll, D. G. Kubler, H. W. Davis und A. M. Whaley, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5382 (1951).

[20] R. V. Lindsey und J. N. Ingraham, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5613 (1953).

[21] H. L. Goering und L. L. Sims, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3465 (1955).

Tabell 1 (Fortsetzung)

1	2	3	4	5	6
13a		EtONa (im Verhältnis 3 : 1) in EtOH ; Rückfluß, 3,5 Std.	 64 %	E_{HBr}, *trans*	21
b		Kin. Mess. (0,2 M NaOH in 80 % EtOH)	Bei 100° ; $\frac{k\,(E_{HBr})}{k\,(E_{HBr}\text{ aus }C_6H_{11}Br)} = 39$	E_{HBr}, *trans*	18
14a		KOH (fest) ; 100°	 14 %(f)	E_{HBr}, *cis*	13
b		Verd.wäß.Alkalien, 150° oder Ag_2O, 100°	reaktioniert nicht		22
c		Kin. Mess. (NaOH inEtOH bei 30°, 50° und 70°)	Kinetik zweiter Ordnung bei 30° $\frac{k_{cis-\text{Verb}}}{k_{trans-\text{Verb}}} = 336$	E_{HBr}, *cis*	23, 24
d		Kin. Mess. (0,1 M NaOH in 80 % EtOH)	bei 30° ; $\frac{k\,(E_{HBr})}{k\,(E_{HBr}\text{ aus }C_6H_{11}Br)} = 0{,}63$	E_{HBr}, *cis*	18
e		NaOH inGlykol bei 230°	 $\underbrace{4\,\% \qquad 81\,\% \qquad 15\,\%}_{74\,\%}$	E_{2HBr}, *trans* und E_{Br_2}, *trans*	25
f		AcONa in AcOH		E_{2HBr}, *trans*	22
g		Chinolin ; beim Sdp.	 (g)	E_{2HBr}, *trans* und E_{Br_2}, *trans*	26
h		Chinolin (3–4 Teile/1Teil Dibromverb. ; beim Sdp.)	 $\underbrace{1 \ : \ 1}_{?}$ 15–20 %	E_{2HBr}, *trans* E_{HBr}, *cis* und E_{Br_2}, *trans*	27

---

[22] S. Coffey, *Rec. Trav. chim.*, **42**, 387 (1923) ; *Chem. Zentr.*, **1923**, III, 391.

[23] R. Cornubert und A. Rio, *Compt. rend.*, **238**, 867 (1954) ; R. Cornubert und A. Rio, *Bull. Soc. chim. France*, **1955**, 60.

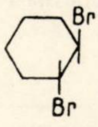
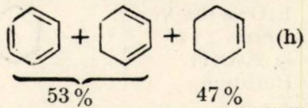
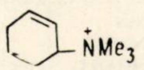
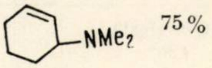
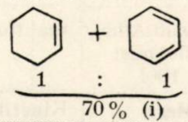
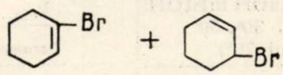
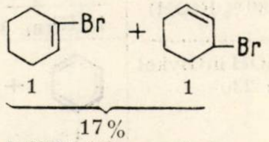
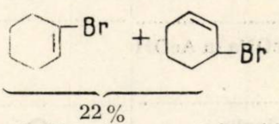
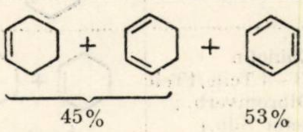
[24] R. Cornubert und M. Fronsacq, *Compt. rend.*, **244**, 1853 (1957).

[25] J. Hine, J. A. Brown, L. H. Zalkow, W. E. Gardner und M. Hine, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 594 (1955).

[26] A. Baeyer, *Liebigs Ann. Chem.*, **278**, 108 (1893).

[27] N. Zelinsky und A. Gorsky, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **44**, 2312 (1911).

Tabelle 1 (*Fortsetzung*)

1	2	3	4	5	6
14i		Chinolin ; beim Sdp.		E_{2HBr}, *trans* E_{HBr}, *cis* und E_{Br_2}, *trans*	13 28—32
j		33 % Me_3N in abs. EtOH ; 80°, 24 Std.		E_{HBr}, *trans* und SN	33
k		Me_2NH (6 Mol) 110—115°		E_{HBr}, *trans* und SN	29
l		Bu_3N (2,8 Mol) ; 200° ;		E_{2HBr}, *trans* und E_{Br_2}, *trans*	25
m		$C_6H_5NH_2$	 und ein Alkengemisch	E_{HBr}, *trans* E_{HBr}, *cis* und E_{Br_2}, *trans*	34
n		C_6H_5NHMe ; 180—193°	 und 35 % Alkengemisch	E_{HBr}, *trans* E_{HBr}, *cis* E_{Br_2}, *trans*	34
o		C_6H_5NHEt	 und 18 % Alkengemisch	E_{HBr}, *trans* E_{HBr}, *cis* E_{Br_2}, *trans*	34
p		$C_6H_5NMe_2$; 142°		E_{2HBr}, *trans* E_{Br_2}, *trans*	35

---

[28] C. Harries und H. von Splawa-Neyman, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **42**, 693 (1909).

[29] R. Willstätter und D. Hatt, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **45**, 1464 (1912).

[30] M. Mousseron und F. Winternitz, *Bull. Soc. chim. France*, **1946**, 232.

[31] N. A. Domnin und A. S. Beletskaya, *Zhur. obhch. Khim.*, **24**, 1636 (1954).

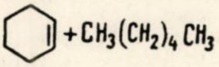
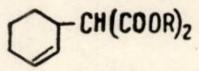
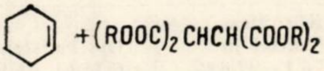
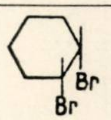
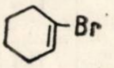
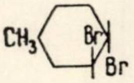
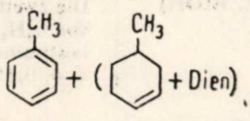
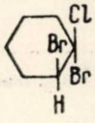
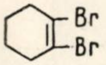
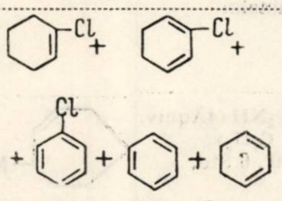
[32] N. A. Domnin, V. A. Cherkasova und S. N. Andreev, *Zhur. obshch. Khim.*, **21**, 1818 (1951) ; *Chem. Abstr.*, **46**, 6092 (1952).

[33] C. Harries, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **45**, 809 (1912).

[34] V. A. Cherkasova und E. V. Nekhorosheva, *Zhur. obshch. Khim.*, **30**, 820 (1960).

[35] V. A. Cherkasova, *Zhur. obshch. Khim.*, **32**, 2792 (1962).

Tabelle 1 (Fortsetzung)

1	2	3	4	5	6
14q		$CH_3CH_2CH_2MgBr$		E_{Br_2}, *trans*	36
r		$NaCH(COOR)_2$		E_{HBr}, *trans* und SN	36, 37
s		Überschüssiges $NaCH(COOR)_2$		E_{Br_2}, *trans*	36
15a		30 % KOH in EtOH (Rückfluß)	 68 %	E_{HBr}, *trans*	38
b		Kin. Mess. (NaOH in EtOH bei 30, 50 und 70°)	Kinetik zweiter Ordnung ; bei 30° ; $\frac{k_{cis} - \text{Verb}}{k_{trans} - \text{Verb}} = 336$		23, 24
c		Kin. Mess. (0.1 M NaOH in 80 % EtOH)	Bei 30° $\frac{k(E_{HBr})}{k(E_{HBr} \text{ aus } C_6H_{11}Br)} = 310$ und $\frac{k_{cis} - \text{Verb}}{k_{truas} - \text{Verb}} = 450$	E_{HBr}, *trans*	18
16		Chinolin ; 150°	 62 % Rohprodukt 40 % reines Produkt	E_{HBr}, *trans* und E_{Br_2}, *trans*	39
17a		NaOH in EtOH		E_{HCl}, *trans*	40
b		Chinolin, 130–135°	 46 % 14 % Spuren	E_{Br_2}, *trans* und E_{2HBr}, *trans*	41

---

[36] J. F. Eijkman, *Chem. Weekblad*, **6**, 699 (1909) ; *Chem. Zentr.*, **1909**, II, 2164.

[37] M. Mousseron und F. Winternitz, *Bull. Soc. chim. France*, **1946**, 604.

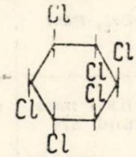
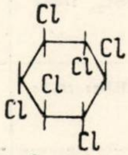
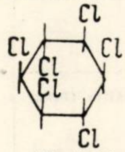
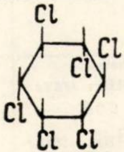
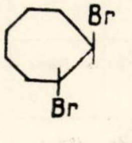
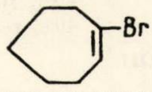
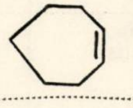
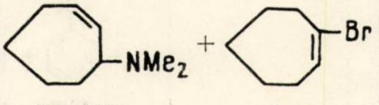
[38] H. L. Goering, P. I. Abell und B. F. Aycock, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3588 (1952).

[39] N. A. Domnin und V. A. Cherkasova, *Zhur. obshch. Khim*,. **26**, 1618 (1952).

[40] A Favorsky und T. Favorskaja, *Jurn. Russ. Phys. Chem. Ges.*, **54**, 304 (1922) ; *Chem. Zentr.*, **1923**, III, 1359.

[41] N. A. Domnin und V. A. Cherkasova, *Zhur. obshch. Khim.*, **28**, 2064 (1958).

Tabelle 1 (Fortsetzung)

1	2	3	4	5	6
18	 α-HCH	Kin. Mess. (NaOH in 76,1–97,6 % EtOH)	$C_6H_3Cl_3$ Die Entstehung von $C_6H_5Cl_5$ ist R.G. bestimmend k = 0.167 l. mol.$^{-1}$ sec.$^{-1}$ (bei 26,11°C)	E_{HCl}, *trans*	42, 43
19a	 β-HCH	Kin. Mess. (NaOH in 76,1–97,6 % EtOH)	$C_6H_3Cl_3$ Die Entstehung von $C_6H_5Cl_5$ ist R.G. bestimmend k = 3×10^{-6} l. mol.$^{-1}$ sec.$^{-1}$ (bei 26,11°C)	E_{HCl}, *cis*	42, 43
b		EtONa in 70 % EtOD und 30 % EtOH	Bei 50 % Umsetzung enthält nur ein geringer Teil des zurückgewonnenen β-HCH Deuterium		44
20	 γ-HCH	Kin. Mess. (NaOH in 76,1 % EtOH)	$C_6H_3Cl_3$ Die Entstehung von $C_6H_5Cl_5$ ist R.G. bestimmend k = 0.0435 l mol^{-1}. sec^{-1} (bei 26,11°C)	E_{HCl}, *trans*	42
21	 δ-HCH	Kin. Mess. (NaOH in 76 % EtOH)	$C_6H_3Cl_3$ Die erste Stufe unmeßbar rasch. Die zweite Stufe (die Entstehung von $C_6H_4Cl_4$) ist geschwindigkeitsbestimmend k = 0,112 l mol^{-1} sec^{-1} (bei 26,11°)	E_{HCl}, *trans*	42
22a		KOH (fest); 100°	 45 %	E_{HBr}, *cis*	8
b		Chinolin		$E_{\mathrm{Br_2}}$, *trans*	45
c		Me_2NH (4Äquiv. in C_6H_6); 100°, 6 Std.	 57–62 % ?	E_{HBr}, *trans* und SN; E_{HBr}, *cis*	46

---

[42] S. J. Cristol, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 338 (1947).

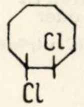
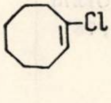
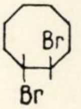
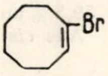
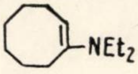
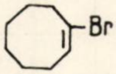
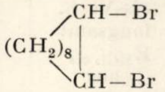
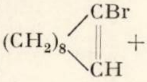
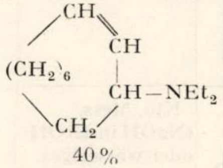
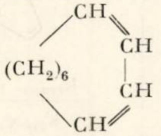
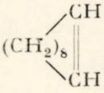
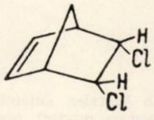
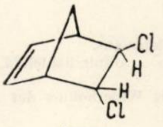
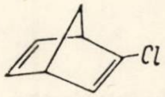
[43] S. J. Cristol und W. Barasch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1658 (1952).

[44] S. J. Cristol und D. D. Fix, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2647 (1953).

[45] W. Markovnikoff, *Liebigs Ann. Chem.*, **237**, 67 (1903).

[46] E. P. Kohler, M. Tishler, H. Potter und H. T. Thompson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 1057 (1939).

Tabelle 1 (Fortsetzung)

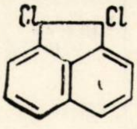
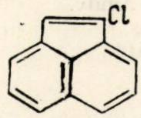
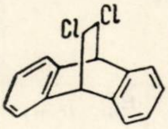
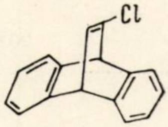
1	2	3	4	5	6
23		Me_2NH(3 Äquiv. in C_6H_6); 100°, 8 Std.		$E_{HCl, cis}$	46
24a		Et_2NH, ohne Lösungsmittel	  75% etwa 1–2%	$E_{HBr, cis}$ $E_{HBr, trans}$ und SN	8
b		Me_2NH(3 Äquiv. in C_6H_6); 110°	 70% + nicht isolierte Stickstoffverbind.	$E_{HBr, cis}$	46
25a	 $(CH_2)_8\left<\begin{matrix}CH-Br\\ \vert\\ CH-Br\end{matrix}\right.$	KOH (fest)	Zersetzt		8
b		Et_2NH; 160°	 $(CH_2)_8\left<\begin{matrix}CBr\\ \Vert\\ CH\end{matrix}\right.$ +  $(CH_2)_6\left<\begin{matrix}CH=CH\\ \vert\\ CH-NEt_2\\ \vert\\ CH_2\end{matrix}\right.$ 20% 40%	$E_{HBr, cis}$ $E_{HBr, trans}$ und SN	8
c		Chinolin	 $(CH_2)_6\left<\begin{matrix}CH=CH\\ \vert\\ CH=CH\end{matrix}\right.$ +  $(CH_2)_8\left<\begin{matrix}CH\\ \Vert\\ CH\end{matrix}\right.$ $\underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad}_{60\%}$	$E_{Br_2, trans}$ und $E_{2HBr, trans}$	8
26	 *endo-cis* oder  *trans*	Kin. Mess. (AmONa in *n*-AmOH) 110°	 $k_{trans}=1{,}7\times10^{-4}$ l.mol^{-1} sec^{-1} $k_{endo\text{-}cis}=2\times10^{-6}$ l.mol^{-1} sec^{-1}	rasche $E_{HCl, cis}$; langsame $E_{HCl, trans}$	47 48

---

[47] S. J. Cristol und E. F. Hoegger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 3438 (1957).

[48] J. D. Roberts, F. O. Johnson und R. A. Carboni, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 5692 (1954).

Tabelle 1 (Fortsetzung)

1	2	3	4	5	6
27a	 *cis* oder *trans*	3,2 % NaOH in EtOH; 78°	 59,5 % aus *trans*-Verbindung. Aus *cis*-Verbindung nicht erwähnt	$E_{HCl,\, cis}$ oder $E_{HCl,\, trans}$	49
b		Kin. Mess.	$\frac{k_{cis\text{-}Verb.}}{k_{trans\text{-}Verb.}} = 740$	rasche $E_{HCl,\, trans}$ aus *cis*-Verb. langsame $E_{HCl,\, cis}$ aus *trans*-Verb.	49
28	 *cis* oder *trans*	Kin. Mess. (NaOH in EtOH oder wässeriges	 $\frac{k_{trans\cdot\, Verb.}}{k_{cis\text{-}Verb.}} = 7 \text{ bis } 9$	rasche $E_{HCl,\, cis}$ langsame $E_{HCl,\, trans}$	50

Bemerkungen

a. In Ref. [5] ist die Ausbeute an Butadien nicht angegeben. Es konnte gezeigt werden, daß kein Acetylen entsteht.

b. Es wurde ein Gemisch vom 76% *cis*- und 24% *trans*-Dibromcyclobutan verwendet. Das *cis*-Isomere reagiert praktisch quantitativ während das *trans*-Isomere unverändert isoliert wurde. Die Konzentration der Base ist nicht angegeben.

c. Die Produkte wurden gaschromatographisch isoliert mit einer Kolonne deren stationäre Phase aus $AgNO_3$-Glycerin bestand.

d. Die Ausbeute ist nicht angegeben.

e. In Ref.[17] ist eine Ausbeute von 77%, in [19] von 30% angegeben.

f. Die Ausbeute wurde berechnet unter Berücksichtigung des Zurückgewonnenen Dibromcyclohexans.

g. C. Harries [28] schätzte den Gehalt an Cyclohexen, nach dem bei der Ozonolyse erhaltenen Adipindialdehyd, auf mindestens 10%.

h. R. Willstätter [29] bewies zum ersten Mal die Entstehung des Benzols aus Dibromcyclohexan. Die Widerholung der Arbeit von Maitte [13] ergab, daß sich auch 10–20% 1-Bromcyclohexan bilden.

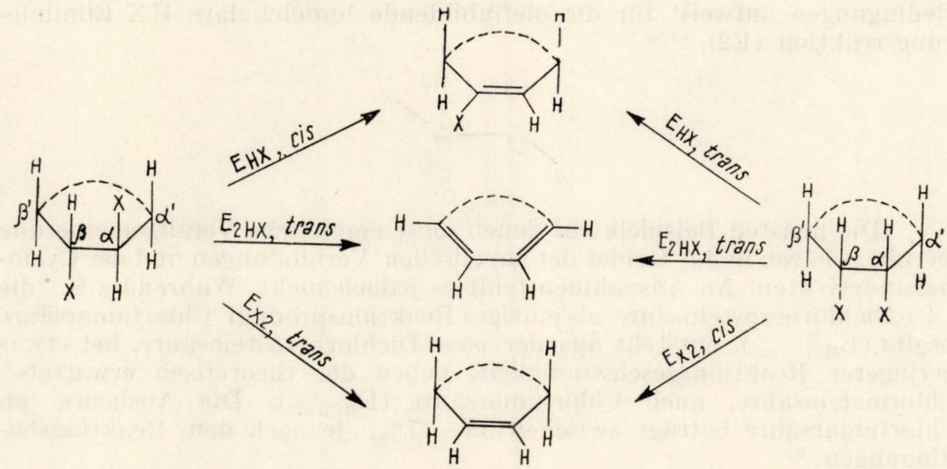
i. Die Zusammensetzung wurde mit Hilfe des Refraktionsindizes geschätzt.

[49] S. J. Cristol, F. R. Stermitz und P. S. Ramey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4939 (1956).

[50] S. J. Cristol und N. L. Hause, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2193 (1952).

Bei Prüfung der Tabelle 1 muß berücksichtigt werden, daß die Reaktionsmöglichkeiten bei Eliminierungen aus 1,2-Dihalogeniden zahlreicher als bei den Monohalogeniden sind. Es können sowohl Halogenwasserstoffe als auch Halogene abgespalten werden. Jede dieser Reaktionen kann sowohl in Form einer *trans*- als auch einer *cis*-Eliminierung stattfinden, je nach der sterischen Konfiguration des Ausgangsmaterials. Es bestehen also offenbar sechs Reaktionsmöglichkeiten, welche zu drei verschiedenen Produkten führen. Diese Reaktionen sind im Schema 1 zusammengestellt (wobei der Einfachheit halber $X{=}Y$ angenommen wird):

Schema 1



Die Eliminierungen von 2 HX, welche zu 1,3-Dienen führen, sind in diesem Schema, der üblichen Auffassung gemäß, als *trans*-Eliminierungen angesehen, obwohl ein Mechanismus durch *cis*-Eliminierung von vornherein nicht ausgeschlossen werden kann. Weiterhin ist es möglich, daß unter der Einwirkung von besonderen nukleophilen Reagenzien auch Substitution, entweder beider Halogenatome oder nur des einen von ihnen stattfindet, während das andere Halogenatom als Halogenwasserstoff abgespalten wird (z.B. $E_{HX,\,trans} + SN$).

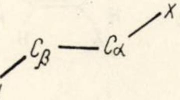
Aus Tabelle 1 ist ferner zu entnehmen, daß alle gemäß Schema 1 möglichen Reaktionen bei der einen oder der anderen der untersuchten Verbindungen tatsächlich stattfinden, und daß gewöhnlich mehrere dieser Reaktionen parallel verlaufen. Die meisten der in Tabelle 1 zusammengefaßten Arbeiten hatten lediglich einen präparativen Zweck und beschränkten sich auf die Isolierung einer bestimmten Verbindung. Es wurden nur wenige kinetische Messungen vorgenommen und manchmal fehlen sogar Daten über die Zusammensetzung des Gemisches von Reaktionsprodukten. Es ist dennoch möglich einige qualitative Schlüsse zu ziehen.

Aus den Angaben der Tabelle erhellt, daß das Einsetzen der einer oder der anderen der möglichen Reaktionen bedingt wird durch: *a.* die

Zahl der Ringglieder oder im allgemeinen die Struktur des Dihalocycloalkans; *b.* die *cis*- oder *trans*-Konfiguration der zwei Halogenatome; *c.* die Stärke bzw. Nukleophilizität der angewandten Base; *d.* die Natur des Lösungsmittels. Die Kenntnisse über den Einfluß des Lösungsmittels auf den Mechanismus der Eliminierungsreaktionen der hier besprochenen Art sind ziemlich gering.

HX-ELIMINIERUNGEN AUS 1,2-DIHALOCYCLOALKANEN

Es wird allgemein angenommen, daß eine *anti*-koplanare Konformation der vier Reaktionszentren die günstigsten stereoelektronischen Bedingungen aufweist für die olefinbildende bimolekulare HX-Eliminierungsreaktion (E2). [51,52]



Die meisten Beispiele auf denen diese empirische Verallgemeinerung beruht gehören in das Gebiet der acyclischen Verbindungen und der Cyclohexanderivaten. An Ausnahmen fehlt es jedoch nicht. Während z.B. die (±)-Dichlorbernsteinsäure als einziges Reaktionsprodukt Chlorfumarsäure ergibt ($E_{HCl,\ trans}$), entsteht aus der *meso*-Dichlorbernsteinsäure, bei etwas geringerer Reaktionsgeschwindigkeit, neben der theoretisch erwarteten Chlormaleinsäure, auch Chlorfumarsäure ($E_{HCl,\ cis}$). Die Ausbeute an Chlorfumarsäure beträgt zwischen 39—47%, je nach den Reaktionsbedingungen. [53]

Ähnliche Abweichungen von der Regel werden auch bei den HX-Eliminierungen aus den 1,2-Dihalocycloalkanen beobachtet (Tabelle 1). Wäre die *trans*-Eliminierung der einzig mögliche Reaktionsweg, so würden die *trans*-1,2-Dihalocycloalkane nur 1,3-Diene ($E_{2HX,\ trans}$-Mechanismus) und die *cis*-1,2-Dihalocycloalkane nur 1-Halocycloalkene ($E_{HX,\ trans}$-Mechanismus) oder 1,3-Diene ($E_{2HX,\ trans}$) liefern. Bei den *cis*-1,2-Dihalocycloalkanen sollten eigentlich nur 1-Halocycloalkene entstehen, denn das β-Wasserstoffatom ist infolge des induktiven Effekts der X-Gruppe am gleichen Kohlenstoffatom stärker sauer als die Wasserstoffatome in den α'- und β'-Stellungen. Wir wollen nun an Hand der wenigen Angaben der Tabelle 1 die Richtigkeit dieser theoretischen Voraussagen prüfen.

Bezüglich der Natur der Basen, sei besonders auf den Unterschied zwischen dem Verhalten der Alkalihydroxyde und der Amine hingewiesen. Nur im Falle der ersteren kann mit einiger Sicherheit behauptet werden, daß die Reaktion stereospezifisch verläuft. Die viel stärker nukleophilen Amine können vor oder während der Eliminierungsreaktion substituie-

---

[51] D. H. R. Barton und E. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 370, 1066 (1950).
[52] D. H. R. Barton und R. C. Cookson, *Quart. Rev.*, **10**, 44 (1955).
[53] E. D. Hughes und J. C. Maynard, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4087.

rend mit dem C_α-Halogenatom reagieren, wobei zugleich Konfigurationsumkehrung eintreten kann.

Die von Kaliumhydroxyd bewirkten Halogenwasserstoff-Eliminierungen aus *trans*-1,2-Dibromcycloalkanen, welche 1-Bromcycloalkene ergeben ($E_{HBr,\ cis}$-Reaktionen), verlaufen mit stark von der Zahl der Ringglieder abhängigen Ausbeuten, welche ein Minimum bei den Cyclohexanderivaten zeigt :

trans-2Br :	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8 *)
	87%	47%	14%	45%	75%

*) (bei C_8 wurde Et_2NH als Base verwendet).

Die ebenfalls durch Kaliumhydroxyd verursachten Eliminierungen aus *cis*-1,2-Dihalocycloalkanen ($E_{HX,\ trans}$-Reaktionen) ergeben größere Ausbeuten an 1-Halocycloalkenen als die gleichen Reaktionen der *trans*-Isomere :

cis-2X :	C_4(2Br)	C_5	C_6(2Cl) *)	C_6(ClBr)	C_6(2Br)
	70%	—	77%	64%	68%

*) (bei C_6 (2Cl) wurde mit Chinolin als Base gearbeitet).

Die geringen Schwankungen der Ausbeuten sind wahrscheinlich auf Verschiedenheit der Reaktionsbedingungen zurückzuführen. Daß die *cis*-1,2-Dihalocycloalkane größere Ausbeuten an 1-Halocycloalkenen ergeben als die *trans*-Isomeren ist darauf zurückzuführen, daß bei ersteren der sterische Effekt und die Acidifizierung des C_β-Wasserstoffs in gleicher Richtung wirken, hingegen sind bei den *trans*-1,2-Dihalocycloalkanen die beiden Effekte einander antagonistisch.

Bei den *trans*-1,2-Dihalocyclohexanen ist die stereoelektronische Bedingung der *anti*-Koplanarität der vier Reaktionszentren auf idealer Weise erfüllt. Aus diesem Grunde verläuft die Reaktion vorwiegend nach dem weiter oben als $E_{2HX,\ trans}$ bezeichneten Mechanismus, welcher die Eliminierung der Wasserstoffatome aus den α′- und β′-Stellungen begünstigt, obwohl diese nur schwach sauer sind (unter Optimalbedingungen ist die Ausbeute an 1,3-Cyclohexadien 60% ; in der Tat ist sie aber wahrscheinlich größer, denn ein Teil dieser Verbindung geht wahrscheinlich Sekundärreaktionen ein). Trotzdem hebt dieser Effekt den $E_{HBr,\ cis}$-Mechanismus nicht völlig auf, denn es entsteht auch etwas 1-Bromcyclohexen (14%) ; das restliche Produkt ist ein Alken.

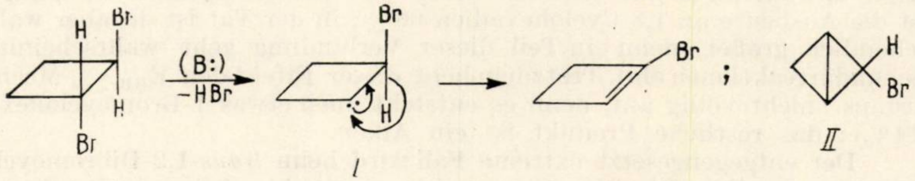
Der entgegengesetzt extreme Fall wird beim *trans*-1,2-Dibromcyclobutan angetroffen. Die Ring-Geometrie gestattet hier keine *anti*-koplanare (oder „auf Lücke") Konformation der beiden Bromatome im Übergangszustand und auch nicht die eines Bromatoms mit einem Wasserstoffatom. Der acidifizierende Einfluß der Bromatome auf das Wasserstoffatom in C_β-Stellung ist aber ungefähr derselbe wie bei den anderen *trans*-Dihalocycloalkanen. Offensichtlich ist in diesem Fall der $E_{HX,cis}$ der einzig mögliche Reaktionsmechanismus. Da 1-Bromcyclobuten praktisch das einzige Produkt darstellt (Ausb. 87%), kann hier der ausschlaggebende

Faktor der HX-Eliminierung mittels Basen kein anderer sein als die induktive Acidifizierung des C_β-Wasserstoffs.

Für die *cis*-Eliminierungen wird gewöhnlich [54] ein Zwei-Stufen-Mechanismus, über eine langsame beinah völlige Entfernung eines Protons aus der C_β-Stellung und eine rasche Ausstoßung einer anionbildenden Gruppe aus der C_α-Stellung (E1cB-Mechanismus) angenommen. In einer kürzlich erschienenen Mitteilung [55] schlägt aber DePuy auf Grund kinetischer Überlegungen, für die Eliminierungsreaktionen aus 1,2-disubstituierten Cyclopentanverbindungen, einen synchron (concerted) bimolekularen *cis*-Mechanismus ($E2_{cis}$) vor. Da in einem solchen cyclischen System ein *anti*-koplanarer Übergangszustand nicht erreicht werden kann, wird die Möglichkeit eines annähernd *syn*-koplanaren Übergangszustands für diese Eliminierung in Betracht gezogen. Dieser Theorie gemäß erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit einer E2-Eliminierung ihren Höchstwert wenn der Keilwinkel dessen Ebenen die sich spaltenden Bindungen enthalten und sich in $C_\alpha - C_\beta$ schneiden, entweder 180° oder 0° beträgt. Dagegen erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit ihren Mindestwert, wenn dieser Winkel den Wert von 90° erreicht.

Bei den *trans*-1,2-Dihalocyclobutanen ist der Keilwinkel im Übergangszustand der *cis*-Eliminierung kleiner (näher an 0° gelegen) als bei den analogen Verbindungen des Cyclopentans. Ist DePuys Theorie richtig, so müßte bei den 1,2-Dihalocyclobutanen der $E2_{cis}$-Mechanismus begünstigt sein. In der Tat wird bei der *cis*-Eliminierung von HBr aus *trans*-1,2-Dibromcyclobutan mittels Kaliumhydroxyd eine 87% Ausbeute an 1-Bromcyclobuten erhalten, während das *trans*-1,2-Dibromcyclopentan und das *trans*-1,2-Dibromcyclohexan nur 47% bzw. 14% an 1-Bromcyclopenten bzw. an 1-Bromcyclohexen liefern. Die Geometrie der *trans*-1,2-Dibromcyclopentanmoleküle läßt weder einen Keilwinkel von 180° noch einen von 0° sondern nur einen dazwischengelegenen zu.

Für die $E_{HX,\,cis}$-Eliminierungen aus *trans*-1,2-Dihalocyclobutanen kann ein α-Eliminierungs-Mechanismus nicht von vornherein ausgeschlossen werden. Das als Zwischenprodukt entstehende Carben (I) würde in diesem Fall eine „intramolekulare Insertionsreaktion" und zugleich eine Wasserstoffwanderung erleiden und schließlich ein Olefin ergeben [56]:



Bei der HBr-Eliminierung aus *n*-Octyl-$2d_2$-bromid spielt ein derartiger Mechanismus im Verhältnis von 7% (neben 93% E2) mit. [57] Es ist wohl anzunehmen, daß der α-Eliminierungs-Mechanismus bei den *trans*-1, 2-Dihalogenverbindungen eine bedeutendere Rolle spielt als bei den Monohalogenderivaten weil bei den Dihalogeniden der β-Wasserstoff vom acidifizierenden Induktiveffekt der Halogene stärker beeinflußt wird.

---

[54] S. J. Cristol, N. L. Hause und J. S. Meek, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 674 (1951).

[55] C. H. DePuy, R. D. Thurn und G. F. Morris, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1314 (1962).

[56] W. Kirmse, *Angew. Chem.*, **77**, 1 (1965).

[57] S. M. Luck, D. G. Hill, A. T. Stewart, Jr. und C. R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 2784 (1959).

Man kann sich ebenfalls vorstellen, daß an Stelle der 1,2-intramolekularen Insertion des Carbens, welche direkt zu einem 1-Bromolefin führen würde, eine ebenfalls intramolekulare Insertion stattfinden könnte welche eine Cyclopropanverbindung ergeben würde ; in diesem Falle entstünde ein Bicyclobutan (II). [58] Wie bekannt gehen die Bicyclobutanverbindungen (II) leicht in Cyclobutene über und eine solche Isomerisierung würde gewiß unter den energischen Bedingungen dieser Reaktionen stattfinden. Um diese Hypothese zu prüfen versuchten wir das intermediär auftretende Carben, welches vermutlich bei der durch Basen bewirkten Eliminierung von HBr aus *trans*-1,2-Dibromcyclopentan mit Olefinen entsteht, aufzufangen. Da diese Versuche ergebnislos verliefen, ist wohl zur Zeit kein experimenteller Hinweis für den α-Eliminierungsmechanismus bei der HBr-Abspaltung aus 1,2-Dibromcyclopentan vorhanden.

Die von Alkalien bewirkten HBr-Eliminierungen aus 1,2-Dibromderivaten von mittleren Ringen wie *trans*-1,2-Dibromcycloheptan und -cyclooctan sind noch weniger erforscht worden als die der analogen Verbindungen mit kleineren Ringen. Man darf jedoch annehmen, entsprechend Tabelle 1,22-24 daß die Ausbeuten an 1-Bromcyclohepten bzw. 1-Bromcyclo octen bedeutend größer sind als die Ausbeute an 1-Bromcyclohexen, was zweifelsohne auf die viel größere Flexibilität der sieben-und achtgliederigen Ringsysteme zurückzuführen ist. Die Flexibilität dieser Ringe kann an Dreiding-Modellen leicht demonstriert werden. Beim *trans*-1,2-Dibromcycloheptan kann durch Rotation der C-C-Bindungen keine *anti*-$HC_{\beta}—C_{\alpha}—$—Br- und auch keine *anti*-$HC_{\alpha'}$,— $C_{\alpha}Br$ oder *anti*-$HC_{\beta'}$, — $C_{\beta}Br$-Konformation erreicht werden, ähnlich denjenigen welche in den *trans*-1,2-Dibromcyclohexanen (a, a) vorkommen. Dagegen kommt bei diesen Ringen die $C_{\alpha}—C_{\beta}$—*syn*-Konformation der $HC_{\beta}—C_{\alpha}Br$-Gruppen, ähnlich der beim *trans*-1,2-Dibromcyclopentan angetroffenen, vor. Möglicherweise ist dies eine Erklärung für die praktisch gleichen Ausbeuten an 1-Bromcycloalken bei der HBr-Eliminierung aus *trans*-1,2-Dibromcyclopentan und aus *trans*-1,2-Dibromcycloheptan.

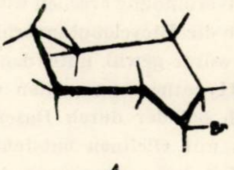
J.B. Hendrickson [59] berechnete die stabilsten Konformationen der fünf-, sechs-, und siebengliedrigen Kohlenstoffringe und gelangte zu dem Schluß, daß beim Cycloheptan mehrere stabile Konformationen möglich sind : chair, twist-chair, boat und twist-boat. Für zweifach *cis*-substituierte Derivate des Cycloheptans schwankt der Keilwinkel der stabilen Formen zwischen 0° und 97° und für die *trans*-Derivate zwischen 23° und 217°. Diese Überlegungen führen zu folgendem Schluß, welcher durch das empirische Verhalten der Moleküle bestätigt wird, nämlich : die *trans*-1,2-Dibromcycloheptane (z.B. Formeln A oder B) eliminieren HBr hauptsächlich nach dem $E_{HX.\,cis}$-Mechanismus, während die entsprechenden *cis*-Isomere den $E_{HX.\,trans}$-Mechanismus vorziehen.

---

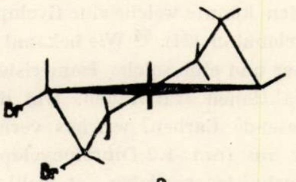
[58] K. B. Wiberg und R. P. Ciula, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5261 (1959) ; D. Seebach, *Angew. Chem.*, **77**, 119 (1965).

[59] J. B. Hendrickson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4537 (1961).

Beim *trans*-1,2-Dibromcyclooctan ist der Ring noch flexibler als beim analogen siebengliedrigen System, so daß auch *anti*-HC$_\beta$ — C$_\alpha$Br-koplanare Konformationen möglich sind. Die HBr-Eliminierung findet deshalb bei dieser Verbindung sehr leicht und mit großer Ausbeute statt, wohl nach dem $E_{HX,trans}$-Mechanismus.



A



B

Aus diesem wenn auch unzureichenden Versuchsmaterial läßt sich wohl schließen, daß bei der von Basen bewirkten Dehydrohalogenierung der *trans*-1,2-Dihalocycloalkane die 1-Halocycloalkene vorzugsweise durch einen $E_{HX,\,trans}$-Mechanismus entstehen. Wenn die für diesen Mechanismus nötige sterische Bedingung (Keilwinkel nahe an 180°), nicht erreicht werden kann, so setzt offenbar ein $E_{HX,\,cis}$-Mechanismus ein. Im jetzigen Zustand unserer Kenntnisse kann nicht mit Sicherheit entschieden werden ob es sich, im letzteren Falle, um einen $E2_{cis}$ (bimolekularen Mechanismus mit Keilwinkel nahe an 0°), einen E1cB- oder einen Eα-Mechanismus handelt. Der erste von diesen Mechanismen ist aber der wahrscheinlichere.

Bei den Eliminierungen von Halogenwasserstoffen durch Alkalien aus *cis*-1,2-Dihalocycloalkanen, unter Bildung von 1-Halocycloalkene, wird die starke Variation der Ausbeute von der Ringgröße nicht mehr angetroffen. Die Ausbeuten schwanken wenig von C_4 bis C_6 und sind meistens ziemlich hoch (64—77%; s. oben). Wie schon angedeutet können die *cis*-1,2-Dihalocyclobutane und die *cis*-1,2-Dihalocyclopentane die für den $E_{HX,\,trans}$-Mechanismus nötige *anti*-koplanare Stellung von H und X nicht einnehmen, hingegen ist bei allen *cis*-1,2-Dihalocycloalkanen die für den oben erörterten $E2_{HX,\,cis}$-Mechanismus günstige *syn*-koplanare Konformation möglich. Da bei den *cis*-1,2-Dihalocycloalkanen eine α-Elimininierung aus den vorher besprochenen Gründen kaum in Betracht kommt, verläuft die Dehydrohalogenierung dieser Verbindungen wahrscheinlich über den $E2_{cis}$-Mechanismus.

Über die *cis*-Eliminierung von Halogenwasserstoff liegen nur wenige kinetische Messungen vor. Es steht fest, daß bei den Stereoisomeren des Hexachlorcyclohexans die *trans*-Eliminierung bedeutend rascher verläuft als die *cis*-Eliminierung (Tabelle 1, 18—21). Desgleichen bei den 9,10-Dichloracenaphthenen $E2_{trans} > E2_{cis}$ (Tabelle 1, 27). Hingegen ist beim 5,6-Dichlornorborn-2-en und beim Dichlordihydro-ethanoanthracen $E2_{cis} >$ $> E2_{trans}$ (Tabelle 1, 26 und 28). In beiden letztgenannten Fällen ist eine *anti*-koplanare Konformation der vier Reaktionszentren wegen der Starrheit der Moleküle nicht möglich. Offenbar ist eine solche Konformation auch bei den Dichloracenaphthenen, aus dem gleichen Grunde, nicht zu erreichen.[60]

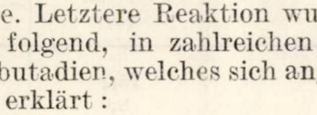
Obige Diskussion läßt nur wenige sichere Schlüsse zu und weitere Untersuchungen, besonders kinetische, sind notwendig um die zahlreichen noch ungelösten Fragen aufzuklären. Eine Schwierigkeit besteht darin, daß in den meisten Eliminierungen dieser Art mehrere Reaktionen parallel verlaufen, so daß ein Gemisch von Reaktionsprodukten entsteht.

DER EINFLUSS DER BASE UND DES LÖSUNGSMITTELS

Die Verwertung der in Tabelle 1 zusammengefaßten Ergebnisse ist dadurch erschwert, daß die einzelnen Versuche mit Basen sehr verschiedener Stärke durchgeführt wurden und auch sonst die Reaktionsbedingungen wie Lösungsmittel und Reaktionstemperaturen unsystematisch variiert worden sind. Eine Forschergruppe die nur an 1-Bromcycloalkenen interessiert war,[13] erzielte z.B. bei der Behandlung des *trans*-1,2-Dibromcyclohexans mit festem Kaliumhydroxyd bei 100°, eine Ausbeute von 14proz. 1-Bromcyclohexen; eine andere[25] erhielt, bei Behandlung derselben Dibromverbindung mit Natriumhydroxyd in Glykol bei 230°, nur ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit 60proz. Ausbeute. In der ersten dieser Arbeiten sind also die Olefine, in der anderen die Bromverbindung vernachlässigt worden. Offenbar spielt das Lösungsmittel auch einen bedeutenden Einfluß auf das Verhältnis der verschiedenen Reaktionsprodukte. Dennoch können aus den Daten der Tabelle 1 einige qualitative Schlüsse gezogen werden.

Erstens wird ein großer Unterschied in der Wirkung der Basen verschiedener Stärke beobachtet. Die starken Basen wie Kaliumhydroxyd und die Alkoholate begünstigen offenbar die *cis*-Eliminierungen unter Bildung von 1-Halocycloalkenen; schwache Basen, nämlich die Amine, liefern große Ausbeuten an Cycloalkenen. Das feste Kaliumhydroxyd ergibt größere Ausbeuten an 1-Halocycloalkenen als die äthanolische Lösung dieser Base (vgl. Tabelle 1, Pkt. 1a, 5, 6a, 7a, 7b, 14).

Von besonderem Interesse ist der Fall des *trans*-1,2-Dibromcyclobutans. Mit KOH auf 100–105° erwärmt, ergibt diese Verbindung 1-Bromcyclobuten mit großer Ausbeute (87%). Bei 200° entsteht aber Acetylen, mit ca. 30proz. Ausbeute. Letztere Reaktion wurde von den ersten Beobachtern[5] und, diesen folgend, in zahlreichen späteren Handbüchern durch Bildung von Cyclobutadien, welches sich angeblich in zwei Moleküle Acetylen spalten sollte, erklärt:



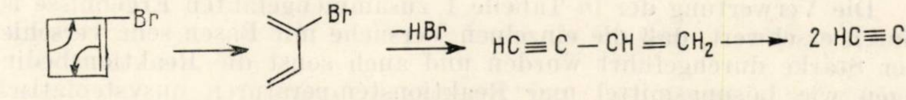
---

[60] Erwähnenswert ist eine Theorie von F.G. Bordwell[61, 62], wonach der $E2_{cis}$-Mechanismus dann bevorzugt ist, wenn die für das Eintreten des $E2_{trans}$-Mechanismus nötige Ionisierung des C_{β}-Wasserstoffs durch stark raumbeanspruchende Nachbargruppen sterisch verhindert ist. Selbstverständlich ist diese Theorie auf Spezialfälle beschränkt.

[61] F. G. Bordwell und E. W. Garbisch, *J. org. Chem.*, **28**, 1765 (1963).

[62] F. G. Bordwell, R. L. Arnold und J. B. Biranovski, *J. org. Chem.*, **28**, 2496 (1963).

Da aber unter diesen Reaktionsbedingungen zuerst 1-Bromcyclobuten entsteht, setzt obige Deutung den Übergang dieses ungesättigten Bromderivats in Acetylen voraus. Ein Übergang des 1-Bromcyclobutens in Cyclobutadien ist aber schwer denkbar, außerdem würde eine solche Reaktion sämtlichen neueren Erfahrungen in der Chemie der Cyclobutadiene widersprechen. Glaubwürdiger erscheint folgender Mechanismus. Das primär, mit großer Ausbeute entstandene 1-Bromcyclobuten lagert sich zuerst durch thermische Ringöffnung in 2-Brombutadien um. Diese Verbindung spaltet weiter HBr ab und ergibt Vinylacetylen, welches sich zu Acetylen entpolymerisiert:



Eine ähnliche Reaktion wurde auch bei der Behandlung des 1,3-Dibromcyclobutans mit Basen bemerkt.[7]

Aus Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß das Lösungsmittel eine bedeutende Rolle in den von Basen katalysierten Eliminierungsreaktionen spielt. Es ist wohlbekannt, daß die Alkalihydroxyde in aprotischen dipolaren Lösungsmitteln wie das Dimethylsulfoxyd, viel stärker basisch wirken als in Wasser oder in Alkoholen.[63–65] Da bisher scheinbar noch keine Eliminierungsreaktionen aus den 1,2-Dihalogeniden in Lösungsmitteln dieser Art vorgenommen worden sind, führten wir Eliminierungen von HBr aus *trans*-1,2-Dibromcyclopentan und *trans*-1,2-Dibromcyclohexan mit einer Lösung von *tert.*-Kaliumbutoxyd in Dimethylsulfoxyd durch. Im Falle des 1,2-Dibromcyclopentans findet schon bei Zimmertemperatur eine exotherme Reaktion statt. Es wurde deshalb bei der verhältnismäßig tiefen Temperatur von 50° gearbeitet. Die Reaktionsprodukte sind die gleichen wie bei den Eliminierungen mit Chinolin, bei viel höheren Temperaturen; die Komponenten des Gemisches entstehen aber in verschiedenen Verhältnissen (s. Tabellen 2 und 3).

Tabelle 2

HBr- und Br_2-Eliminierungen mit t-BuOK aus *trans*-1,2-Dibromcyclopentan in DMSO

	% Mol (a)	Ausbeute	
		(b)	(c)
Cyclopenten	16,2	6,1	31,6
Cyclopentadien	8,0	3,3	15,6
1-Bromcyclopenten	27,0	10,2	52,7
1,2-Dibromcyclopentan	48,8	17,8	—
		37,4	99,9

Bemerkungen: a. Durch gaschromatographische Bestimmung der Produkte.
b. Aus dem ursprünglichen DBCP berechnet.
c. Aus den isolierten Eliminierungsprodukten berechnet.

---

[63] D. J. Cram, M. R. V. Sahyun und G. R. Knox, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1734 (1962).

[64] A. J. Parker, *Quart. Rev.*, **16**, 163 (1962).

[65] B. Tchoubar, *Bull. Soc. chim. France*, **1964**, 2069.

Tabelle 3

HBr- und Br_2-Eliminierungen mit t-BuOK aus *trans*-1,2-Dibromcyclohexan in DMSO

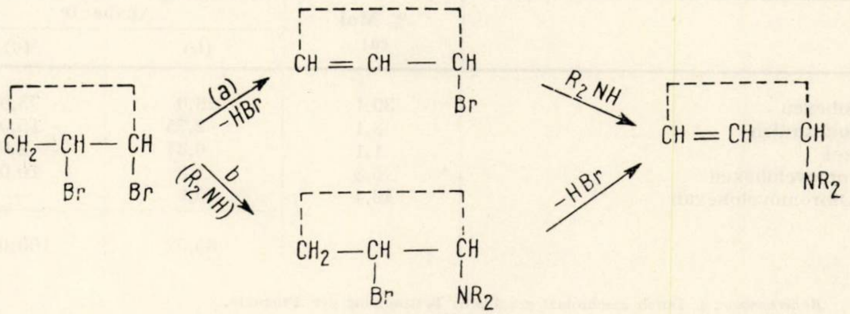
	% Mol (a)	Ausbeute	
		(b)	(c)
Cyclohexen	39,1	13,0	73,0
Cyclohexadien	8,1	2,75	15,0
Benzol	1,1	0,37	2,0
1-Bromcyclohexen	5,3	1,8	10,0
1,2-Dibromcyclohexan	46,4	15,6	—
		33,52	100,0

Bemerkungen : a. Durch gaschromatographische Bestimmung der Produkte.
b. Aus dem ursprünglichen DBCH berechnet.
c. Aus den isolierten Eliminierungsprodukten berechnet.

Beim *trans*-1,2-Dibromcyclopentan (DBCP) ist das 1-Bromcyclopenten das Hauptprodukt der Reaktion (52,7 %), während das Cyclopentadien als drittbedeutendste Komponente des Gemisches vorkommt; beim *trans*-1,2-Dibromcyclohexan (DBCH) ist das 1-Bromcyclohexen das drittwichtigste Reaktionsprodukt. Es ist offensichtlich, daß die $E_{HBr,\ cis}$-Eliminierung bei DBCP stark begünstigt und bei DBCH stark benachteiligt ist. Die Gründe dazu sind zweifelsohne sterischer Natur, wie oben angedeutet. Sowohl beim DBCP als auch beim DBCH entstehen Diene nur in geringer Menge. Es besteht wenig Aussicht, Verfahren auszuarbeiten um vorteilhaft Cyclopentadien bzw. Cyclohexadien durch HBr-Eliminierungen aus den entsprechenden Dibromverbindungen darzustellen. Beim DBCH ist die Hauptreaktion das Entstehen von Cyclohexen (73 %), während beim DBCP das Cyclopenten als das zweitbedeutendste Produkt auftritt. Diese Monoolefine entstehen durch Eliminierungen von Halogen und nicht durch Eliminierung von Halogenwasserstoffen. Dies ist aber eine neue unerwartete Reaktion, auf welche wir weiter unten noch zurückkommen werden.

Die Amine unterscheiden sich von den Alkalien durch geringere Basizität und stärkere Nukleophilizität. Selbstverständlich beeinflussen diese Unterschiede den Verlauf der Eliminierungsreaktionen. Die aliphatischen sekundären Amine reagieren mit *trans*-1,2-Dibromcyclohexan, wie Willstätter und Hatt in ihrer berühmten systematischen Cyclohexatrien-Synthese [29] im Jahre 1912 gezeigt haben, durch Eliminierung von 1 Mol HBr und Substitution des zweiten Bromatoms (Tabelle 1; 14k). Das *trans*-1,2-Dibromcyclopentan [13] (Tabelle 1, 7d und e), das *trans*-1,2-Dibromcyclooctan (Tabelle 1, 24a) und das *trans*-1,2-Dibromcyclodekan [8] (Tabelle 1, 25b) zeigen ein ähnliches Verhalten gegenüber aliphatischen sekundären Aminen. Die aliphatischen tertiären Amine liefern erwartungsgemäß ein ungesättigtes quartäres Amminiumsalz [33] (Tabelle 1; 14j).

Ein ungesättigtes Amin kann voraussichtlich, aus einem 1,2 Dihalocycloalkan, auf zwei verschiedenen Weisen *a* und *b* entstehen:



Nach gewissen Anzeichen verläuft die Reaktion tatsächlich über ein Allylhalogenid als Zwischenprodukt (Weg *a*). Verwendet man nämlich Amine deren Nukleophilizität durch einen Konjugationseffekt abgeschwächt ist, wie Anilin, Monomethyl- oder Monoäthylanilin, so können Allylhalogenide isoliert werden. So erhält man z.B. aus *trans*-1,2-Dibromcyclohexan mit aromatischen Aminen, außer den gewöhnlichen Eliminierungsprodukten, auch 3-Bromcyclohexen (Tabelle 1, 14m, n, o).

Derselbe Mechanismus spielt teilweise eine Rolle auch bei der Dehydrohalogenierung des *trans*-1,2-Dibromcyclopentans mit Natriumacetat, in konzentrierter Essigsäurelösung, bei 180°. Nach Zelinsky und Lewina[14b] ist das Cyclopentadien das einzige Produkt dieser Reaktion. Nach der Erfahrung dieses Laboratoriums entsteht unter diesen Bedingungen das Cyclopentadien nur in geringer Menge (1,5%), während als Hauptprodukt das 3-Bromcyclopenten auftritt. [14a] Es wird also hauptsächlich ein Mol HBr unter Bildung eines Allylbromid-Derivats eliminiert. Verwendet man aber als Lösungsmittel N-Methylpyrrolidon, ein typisches aprotisch-dipolares Lösungsmittel, so entstehen als Hauptprodukte ein nicht näher untersuchtes Acetoxycyclopenten und 1,2-Diacetoxycyclopentan (neben nicht umgesetztem Bromderivat). Erwartungsgemäß wird in N-Methylpyrrolidon die Substitution auf Kosten der Eliminierungsreaktion bevorzugt.

Es sei noch bemerkt, daß die tertiären Amine von geringer Nukleophilizität wie die aromatischen und die heterocyclischen Amine meistens keine Substitutions- oder Quartärnisierungsprodukte, sondern direkt die Eliminierungsprodukte ergeben. Darauf läßt sich die häufige Anwendung solcher Amine bei Eliminierungsreaktionen zurückführen (Tabelle 1, 1c, 10c, 11c, 14g, 16, 17b, 22b, 25c). Die geringe Basizität dieser Amine erfordert höhere Reaktionstemperaturen (gewöhnlich arbeitet man beim Sdp. des Amins) um gleiche Effekte zu erzielen wie mit stärkeren Basen bei tieferen Temperaturen.

Die Tatsache, daß bei Anwendung von tertiären Amine keine Substitutionsprodukte isoliert werden können ist kein Beweis für die Nichtentstehung solcher Verbindungen. Vielmehr ist wahrscheinlich, daß quartäre Bromamine als unbeständige Zwischenprodukte auftreten. Mit anderen Worten geht der eigentlichen HX-Eliminierung eine bimolekulare Substitution, mit Umkehrung der Konfiguration, voran. Die dann folgende, eigentliche Eliminierungsreaktion ist ein Hofmannscher Abbau in einem Zwischenprodukt von nicht näher bestimmter Konfiguration. Auch ist ein kombinierter Eliminierungs-Substitutionsmechanismus („merged mechanism") denkbar.[66] Jedwede diesbezügliche theoretische Spekulation erscheint zumindest verfrüht.

ENTSTEHUNG DER MONOOLEFINE IN ELIMINIERUNGSREAKTIONEN DER 1,2-DIHALOCYCLOALKANEN

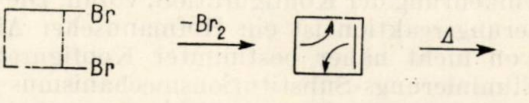
Aus Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß manche in der Literatur beschriebene Eliminierungsreaktionen der 1,2-Dihalocycloalkane, neben 1-Halocycloalkenen und 1,3-Cycloalkadienen auch einfache Monoolefine liefern. Daß außer Dehydrohalogenierungen auch Dehalogenierungen stattfinden ist überraschend weil, nach der allgemein angenommenen Theorie, die Basen nur Eliminierung von Halogenwasserstoffen nicht aber auch von molekularem Halogen bewirken.

Man könnte vermuten, daß das aus 1,2-Dihalocyclohexanen und Basen entstehende Cyclohexen (Tabelle 1, 14e, g, h, i, l, m, p) wenigstens teilweise aus Cyclohexadien stammt. Cyclohexadien geht bekanntlich leicht eine Disproportionierung zu Cyclohexen und Benzol ein. Eine solche Erklärung kann aber nicht zutreffen, denn erstens entstehen Cyclohexen und Benzol nicht in äquimolekularen Mengen (und manchmal bildet sich sogar kein Benzol), zweitens ist das Auftreten von Monoolefinen auch bei Umsetzungen von 1,2-Dihalocycloalkanen bei welcher eine Aromatisierung nicht in Frage kommt beobachtet worden (s. z.B. die Entstehung von Dimethylcyclopenten, Tabelle 1, 9; von Cyclohepten, Tabelle 1, 22b und von Cyclodecen, Tabelle 1, 25c). Wie weiter unten gezeigt (Tabelle 4), wird unter den Reaktionsprodukten des *trans*-1,2-Dibromcyclopentans mit Chinolin, Cyclopenten gefunden. Ferner ist aus den in Tabelle 2 und 3 beschriebenen Versuchen zu entnehmen, daß die aprotisch-dipolaren Lösungsmittel die Bildung von Monoolefinen begünstigen. Es besteht kein Zweifel, daß die Monoolefine als ein normales Produkt in den Reaktionen der 1,2-Dihaloverbindungen mit bestimmten Basen auftreten.

Das *trans*-1,2-Dibromcyclobutan unterscheidet sich in seinem Verhalten gegenüber Basen von den anderen 1,2-Dibromcycloalkanen. Wie schon erwähnt, eliminiert diese Verbindung beim Erwärmen mit Kaliumhydroxyd Bromwasserstoff, wobei 1-Bromcyclobuten entsteht (Mechanismus $E2_{cis}$). Mit Chinolin entsteht aber Butadien (Tabelle 1, 1c), in etwa 30proz. Ausbeute. Der Rückstand besteht aus einer undefinierten polymeren Masse. In Anbetracht der Allgemeinheit der Entstehung von Monoolefinen unter diesen Bedingungen ist es glaubwürdig, daß das Butadien aus Cyclobuten stammt, da dieses, wie bekannt, bei höherer Temperatur Ringöffnung erleidet.[67,68]

---

[66] S. Winstein, D. Darwish und N. J. Holness, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2915 (1956).



Obige Betrachtungen führen zu dem Schluß, daß die Dehydrohalogenierungsreaktionen der 1,2-Dibromcycloalkane (und wie an anderer Stelle[69] gezeigt werden wird auch die anderen 1,2-Dibromderivate) unter bestimmten Bedingungen von Halogen-Eliminierungsreaktionen ($E_{X_2,\,trans}$ oder $E_{X_2,cis}$) begleitet sind. Es wurden deshalb Versuche unternommen um die Bedingungen unter welchen diese Reaktion verläuft besser kennenzulernen.

Es wurde zuerst das Verhältnis zwischen das Dibromid und Chinolin variiert. Dabei wurde festgestellt, daß im Falle des *trans*-1,2-Dibromcyclopentans die Ausbeute an Cyclopenten mit der Verdünnung sinkt (Tabelle 4, Versuch 1 und 2). Da die einzige Variable in diesen Versuchen die Konzentration des Bromid-Ions in der Lösung ist wurde vermutet, daß die Ausbeute an Monoolefin (auf Kosten des Diolefins) mit der Konzentration an Chinolinbromhydrat wächst. Das ist gleichbedeutend mit der Behauptung, daß die Eliminierung von Brom aus 1,2-Dibromcycloalkanen, über den $E_{Br_2,\,trans}$-Mechanismus, von Bromid-Ionen katalysiert wird, während die Reaktionen $E_{2HBr,\,trans}$ und $E_{HBr,\,cis}$ unter diesen Bedingungen von Bromid-Ionen nicht beeinflußt werden. Zur Prüfung dieser Theorie wurde ein Versuch durchgeführt, unter Zugabe von Bromid-Ionen in Form von trockenem Chinolinbromhydrat. Es wurde ein bedeutender Anstieg der Ausbeute an Cyclopenten festgestellt (Tabelle 4, Versuch 3).

Die katalytische Wirkung der Bromid-Ionen erhellt noch deutlicher aus den folgenden drei Versuchen (Tabelle 4, Versuche 4–6), welche auf folgender Weise durchgeführt wurden: in eine gegebene große Menge siedendes Chinolin, wurde eine bestimmte Menge 1,2-Dibromcyclopentan tropfenweise hinzugefügt und das entstandene Olefingemisch überdestilliert und gewogen. In dem rückständigen warmen Chinolin, wurde eine neue der ersten gleiche Menge 1,2-Dibromcyclopentan getropft und die Olefine wieder aufgefangen (Versuch 5), worauf ein drittes Mal ähnlich verfahren wurde (Versuch 6). Die Menge Bromid-Ion in der Lösung schwankt also im Laufe des Versuches 4 von 0 bis 2 Mol, im Laufe des Versuches 5 von 2 bis 4 Mol und im Laufe des Versuches 6 von 4 bis 6 Mol, jeweils für 1 Mol 1,2-Dibromverbindung. Aus Tabelle 4 ist zu entnehmen, daß die Ausbeute an Cyclopenten im Versuch 5 doppelt und im Versuch 6 dreifach so groß ist als im Versuch 4.

---

[67] E. Vogel, *Liebigs Ann. Chem.*, **615**, 14 (1958).

[68] Die Entstehung des Butadiens in dieser Reaktion wurde früher[6] in einer anderen Weise erklärt, aber die neuen hier mitgeteilten Beobachtungen veranlaßten uns dazu die alte Deutung zu verlassen.

[69] F. Badea und C. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.*, unter Druck.

Tabelle 4

HBr- und Br_2-Eliminierungen aus *trans*-1,2-Dibromcyclopentan mit Chinolin

Exp	DBCP[a] Mol	Mol Q[b]/Mol DBCP	QHBr[c] Mol QHBr / Mol DBCP	Gaschromatogr. Analyse (% Mol) CP[d]	CPD[e]	Gesamte Ausbeute[f] %	Ausbeute an CP[d]	CPD[e]	E_{Br_2}/E_{2HBr}
1	0,033	5	0	55,0	45,0	69	37,5	31,0	1,2
2	0,025	30	0	40,0	60,0	46	18,2	27,2	0,7
3	0,0165	10	6	70,5	29,5	77	54,0	22,7	2,43
4	0,0165	40	0	22,5	77,5	63	14,3	50,0	0,28
5	0,0165	38	2	44,5	55,5	72	32,5	40,7	0,71
6	0,0165	36	4	59,0	41,0	76	45,5	31,8	1,44

Bemerkungen:
a. DBCP = *trans*-1,2-Dibromcyclopentan
b. Q = Chinolin
c. QHBr = Chinolinbromhydrat
d. CP = Cyclopenten
e. CPD = Cyclopentadien
f. Die Gesamtausbeute wurde auf Grund des mittleren Molekulargewichts (67) berechnet.

Tabelle 5

HBr- und Br_2-Eliminierungen aus *trans*-1,2-Dibromcyclohexan mit Chinolin abhängig von der Chinolinbromhydratkonzentration

	Gaschromatographische Analyse % Mol			Gesamte Ausbeute	Ausbeute an		
	CH[a]	CHD[b]	B[c]		CH	CHD	B
Destillat 1	20,5	78.5	~1	62	12,7	48,9	~0,6
Destillat 2	45,0	54,0	~1	62	26,5	32,5	~0,6
Destillat 3	64,5	35,5	~1	62	38,0	20,8	~0,6

Bemerkungen:
a. CH = Cyclohexen
b. CHD = Cyclohexadien
c. B = Benzol

Ähnliche Versuche wurden auch mit *trans*-1,2-Dibromcyclohexan durchgeführt (Tabelle 5). Die Ergebnisse stimmen mit den in der Cyclopentan-Reihe erhaltenen völlig überein.

Während die Eliminierung von Halogen mit Jodid-Ionen seit langer Zeit bekannt ist und öfters untersucht wurde, scheint die analoge durch Bromid-Ionen bewirkte Reaktion bis heute noch nicht beschrieben worden zu sein. Diese Reaktion wurde auf einfacheren Modellen genauer untersucht, worüber wir später zu berichten vorhaben.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die gaschromatographischen Bestimmungen wurden von Frl. Marina Renţea, auf einer Ethylenglykoldisuccinat-Säule (LAC 728) auf Cellit, mit Wasserstoff als Trägergas, durchgeführt.

HBr- und Br_2-Eliminierungen aus trans-*1,2-Dibromcyclopentan mit einer starken Base, in Dimethylsulfoxyd-Lösung*

9 g (0,08 Mol) frisch sublimiertes *tert.*-Kaliumbutoxyd werden in 80 ml wasserfreiem DMSO gelöst, worauf 9 g (0,0395 Mol) *trans*-1,2-Dibromcyclopentan zugetropft werden. Die Lösung erwärmt sich spontan auf 50—55°. Nach 12 stdg. Stehen bei Zimmertemperatur wird 1 Std. auf 50° erwärmt. Die braune Lösung wird mit Dampf destilliert, die organische Schicht wird von der wässerigen getrennt, in Äther aufgenommen, 5—6 Mal mit Wasser gewaschen und auf Magnesiumsulfat getrocknet. Ausbeute : 2,5 g Rohprodukt. Die Zusammensetzung wurde gaschromatographisch bestimmt (Tabelle 2).

HBr- und Br_2-Eliminierungen aus trans-*1,2-Dibromcyclohexan mit einer starken Base in Dimethylsulfoxyd-Lösung*

In einer Lösung von 8,5 g (0,075 Mol) frisch sublimiertem *tert.*-Kaliumbutoxyd in 75 ml wasserfreiem DMSO werden 9,0 g (0,037 Mol) *trans*-1,2-Dibromcyclohexan bei 50—55° zugetropft. Die Bearbeitung wurde wie oben durchgeführt. Ausbeute : 2,0 g Rohprodukt dessen Zusammensetzung gaschromatographisch bestimmt wurde (Tabelle 3).

HBr- und Br_2-Eliminierungen aus trans-*1,2-Dibromcyclopentan mit Chinolin, mit oder ohne Chinolinbromhydrat-Zusatz*

In zum Siedepunkt (mit oder ohne Chinolinbromhydrat-Zusatz) erhitztes Chinolin wird *trans*-1,2-Dibromcyclopentan langsam zugetropft. Es destilliert sofort ein Kohlenwasserstoff-Gemisch, welches über eine kurze Kolonne und einen absteigenden Kühler aufgefangen wird. Die Temperatur der Dämpfe in der Kolonne beträgt 40 bis 55°.

Die Destillate wurden gaschromatographisch analysiert (Tabelle 4). Das Cyclopentadien wurde auch chemisch, durch sein Addukt mit N-Phenyl-Maleinimid, nachgewiesen. Ferner wurde das Cyclopenten mit 3,6-Dicarbomethoxytetrazin titriert.[70]

HBr- und Br_2-Eliminierungen aus trans-*1,2-Dibromcyclohexan mit Chinolin*

Das *trans*-1,2-Dibromcyclohexan wurde in der gleichen Weise wie das *trans*-1,2-Dibromcyclopentan mit Chinolin behandelt und verarbeitet. Angewandte Mengen : 80 g (0,62 Mol) Chinolin, 5 g (0,02 Mol) *trans*-1,2-Dibromcyclohexan, Sdp. des Destillats 80—82°. Nach Auffangen dieser Fraktion tropft man weitere 5 g Dibromcyclohexan zu der noch warmen Chinolin-Lösung und fängt die dabei destillierende zweite Fraktion ab. Man wiederholt den Vorgang wobei weitere 5 g Dibromcyclohexan zugetropft werden und die dritte Fraktion aufgefangen wird. Jede Fraktion wiegt ungefähr 1,0 g, was einer Ausbeute von 62 % entspricht. Die Fraktionen wurden einzeln gaschromatographisch bestimmt und die Ergebnisse in Tabelle 5 wiedergegeben.

---

[70] M. AVRAM, I. G. DINULESCU, E. MARICA und C. D. NENITZESCU, *Chem. Ber.*, **95**, 2248 (1962).

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 1225 – 1229 (1965)

DIE THERMISCHE ZERSETZUNG VON METHAN IN GEGENWART VON ÄTHYLEN UND ACETHYLEN

I. A. SCHNEIDER* und I. IOSIF

aus dem Institut für Physikalische Chemie der Akademie

Eingegangen am 25. März 1965

Es wurde der Einfluß von Äthylen- und Acethylenzusätzen auf die thermische Zersetzung von Methan bei Atmosphärendruck und 955° untersucht. Unter den angewandten Bedingungen konnte keine beschleunigende Wirkung der Zusätze auf die thermische Methanzersetzung festgestellt werden. Nur zu Reaktionsbeginn konnte eine stärkere Wasserstoff- und höhere Kohlenwasserstoffbildung (vor allem Aromate) bemerkt werden, die aber eher durch eine Zersetzung der Zusätze, als durch einen Beschleunigungseffekt der Methanzersetzung erklärbar sind.

Nachdem in einer vorhergehenden Arbeit[1] die beschleunigende Wirkung von Äthanzusätzen auf die thermische Methanzersetzung hervorgehoben worden ist, wobei festgestellt wurde, daß der Äthaneinfluß auf eine verzweigende Kettenfortpflanzwirkung zurückzuführen ist, wurde in Fortsetzung des Studiums des C_2-Produkteneinflusses auf die thermische Methanzersetzung, die Wirkung von Äthylen- und Acethylenzusätzen untersucht. Diesbezüglich haben wir nur die Arbeit von A. S. Gordon[2] angetroffen, worin gezeigt wird, daß sowohl Äthylen, als auch Acethylen auf die thermische Methanzersetzung bei Atmosphärendruck und 1007° beschleunigend wirken.

Die Ergebnisse unserer Arbeit scheinen diese Schlußfolgerungen von A. S. Gordon nicht zu bestätigen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die thermische Methanzersetzung mit und ohne Äthylen und Acethylenzusätzen wurde bei Atmosphärendruck und 955° nach der Fließmethode in einem Quarzreaktor mit nicht vorbehandelter Oberfläche untersucht. Die Temperaturverteilung längs des Reaktors wurde mit einem Pt/PtRh-Thermoelement gemessen. Es wurde reines Methan, Äthylen und Acethylen aus Druckflaschen verwendet, wobei die betreffenden Fließgeschwindigkeiten vor dem Mischen unter Verwendung von vorhergehend geeichten Kapillarflowmetern gemessen wurden. Die Äthylen- und Acethylenzusätze betrugen 0,5, 1,0 bzw. 2,0%.

---

* z. Zt. Lehrstuhl für physikalische Chemie, Universität „A. I. Cuza“, Jassy.

[1] I. A. Schneider, *Z. phys. Chem.*, **223**, 234 (1963).

[2] A. S. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 395 (1948).

Die Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte erfolgte auf gaschromatographischem Wege, wobei Säulen mit Aktivkohle, bzw. mit 10% Paraffin getränktem Silicagel zur Verwendung gelangten. Die höheren Kohlenwasserstoffe wurden beim Verlassen des Reaktors in einem eisgekühlten Spühlgefäß zurückgehalten und durch Wägen bestimmte man den Gesamtgehalt an höheren Kohlenwasserstoffen im Vergleich zum Ausgangsmethangehalt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN

In Vorversuchen wurde festgestellt, daß bei der thermischen Methanzersetzung mit Äthylen und Acethylenzusätzen im Rahmen der Bestimmungsgenauigkeit eine Beschleunigung der Zersetzungsreaktion nicht hervorgehoben werden kann. Nur zu Reaktionsbeginn ist während der Induktionsperiode eine Zunahme der Wasserstoffbildung zu beobachten, doch erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit, die der thermischen Methanzersetzung charakteristische Maximalgeschwindigkeit nicht. Diese Tatsache geht aus Abb. 1 hervor, wo die experimentellen Ergebnisse für die thermische Methanzersetzung von reinem Methan und für Methan mit 0,5 und 2,0% betragenden Äthylen- und Acethylenzusätzen bei 955° und Atmosphärendruck dargestellt sind.

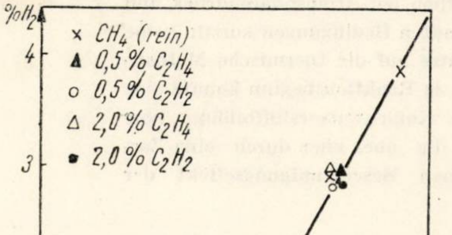


Abb. 1

In Abbildung 2 und 3 ist der Einfluß der Äthylen- und Acethylenzusätze auf die Induktionsperiode widergegeben. Wie ersichtlich, wächst die Reaktionsgeschwindigkeit der Induktionsperiode mit dem Zusatz, ohne aber die der thermischen Zersetzung von reinem Methan charakteristische Höchstgeschwindigkeit zu erreichen, so daß kaum von einem eigentlichen Beschleunigungseffekt gesprochen werden kann. Dieser „Beschleunigungseffekt" während der Induktionsperiode ist bei den Äthylenzusätzen etwas bedeutender.

Es wird betont, daß die Wasserstoffbildungsgeschwindigkeit des Methans gewählt wurde, da einerseits Wasserstoff das einzige gasförmige Endprodukt der Reaktion darstellt und andererseits die gaschromatographische Bestimmung des Wasserstoffes viel empfindlicher und genauer ist als die der anderen Reaktionsprodukte oder des Methans.

Aus den beiden letzten Abbildungen geht noch hervor, daß die Äthylen- und Acethylenzusätze tatsächlich zu Reaktionsbeginn die Wasserstoffbildung erhöhen, ohne aber die Höchstgeschwindigkeit der stationären Kettenzersetzung des Methans zu erreichen. Mehr noch, in allen Fällen wird nach derselben Zeitspanne diese Höchstgeschwindigkeit erreicht.

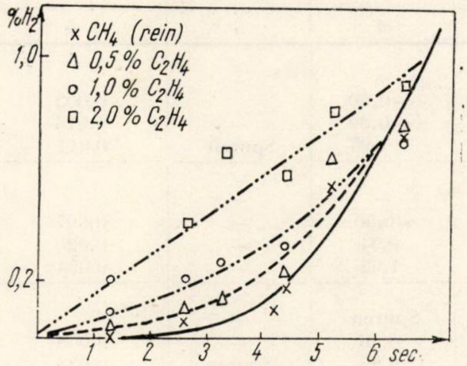


Abb. 2

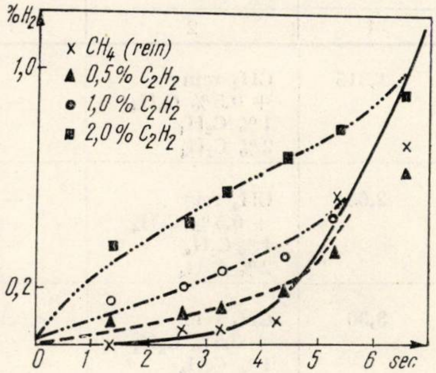


Abb. 3

Diese erhöhte Wasserstoffbildung während der Anfangsperiode ließe sich eher durch eine thermische Zersetzung der Zusätze, als durch eine Beschleunigung der Methanzersetzung erklären, da sonst kaum eine Deutung für die Tatsache gefunden werden könnte, daß die Höchstgeschwindigkeit bei allen Gemischen, wie auch bei reinem Methan nach derselben Zeitspanne erreicht wird. Diese Schlußfolgerung wird auch von den gaschromatischen Analysenergebnissen für die anderen Reaktionsprodukte unterstützt, wie aus Tabelle 1 hervorgeht.

Werden diese Ergebnisse mit den Wasserstoffbildungsgeschwindigkeiten der Abbildungen verglichen, so geht hervor, daß die Wasserstoffbildungsgeschwindigkeiten ungefähr dieselben Werte erreichen und dem Höchstwert zustreben, sobald die Äthankonzentration in den verschiedenen Reaktionsgemischen denselben Wert erreicht haben. Diese Schlußfolgerung stimmt auch mit unseren Ergebnissen über den Äthaneinfluß überein, wobei festgestellt wurde, daß Äthan die Methanzersetzung beschleunigt, und die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Äthanzusatz ansteigt und für eine von den Reaktionsbedingungen abhängige bestimmte stationäre Äthankonzentration einen Höchstwert erreicht.[1]

Die einzig mögliche Erklärung für eine erhöhte Wasserstoffbildung in der Anfangsperiode der thermischen Methanzersetzung mit Äthylen- und Acethylenzusätzen bleibt, daß eine thermische Zersetzung der Zusätze stattfindet. Diese Erklärung scheint auch von den experimentellen

Tabelle 1

Zusammensetzung der Reaktionsprodukte

Kontaktzeit sec	Reaktionsgemisch	C_2H_6 % Vol	C_2H_4 % Vol	C_2H_2 % Vol	höhere Kohlenwasserstoffe Gewicht % des Ausgangs-Methangehaltes
1	2	3	4	5	6
1,315	CH_4 rein	—	—	—	—
	+ 0,5 % C_2H_4	—	~0,50	—	0,003
	1 % C_2H_4	—	~0,99	—	0,016
	2 % C_2H_4	—	1,97	Spuren	0,011
2,63	CH_4 rein	—	—	—	—
	+ 0,5 % C_2H_4	—	~0,50	—	0,007
	1 % C_2H_4	—	0,94	—	0,020
	2 % C_2H_4	—	1,92	—	0,054
3,30	CH_4 rein	$<0,1$	Spuren	—	—
	+ 0,5 % C_2H_4	—	0,46	—	0,008
	1 % C_2H_4	—	0,96	Spuren	0,038
	2 % C_2H_4	Spuren	1,66	Spuren	0,086
4,38	CH_4 rein	0,13	~0,1	Spuren	0,065
	0,5 % C_2H_4	$<0,1$	0,58	0,12	0,073
	1 % C_2H_4	0,09	1,08	0,23	0,129
	2 % C_2H_4	0,11	2,26	0,21	0,186
	0,5 % C_2H_2	Spuren	Spuren	0,41	0,078
	1 % C_2H_2	$<0,1$	Spuren	0,88	0,077
	2 % C_2H_2	$<0,1$	Spuren	1,83	0,156
5,26	CH_4 rein	0,18	0,24	$<0,1$	0,128
	0,5 % C_2H_4	0,16	0,46	0,12	0,177
	1 % C_2H_4	0,15	1,06	0,28	0,127
	2 % C_2H_4	0,14	2,01	0,24	0,242
6,58	CH_4 rein	0,27	0,20	~0,1	0,210
	0,5 % C_2H_4	0,29	0,50	0,21	0,290
	1 % C_2H_4	0,28	0,66	0,27	0,312
	2 % C_2H_4	0,24	1,55	0,28	0,322

Ergebnissen betreffend die höhere Kohlenwasserstoffbildung bestärkt, die bei der Methanzersetzung mit Zusätzen bedeutender ist, wie aus Abb. 4 hervorgeht.

Nehmen wir in Übereinstimmung mit J. T. Maleissye und R. Delbourgo[3] an, daß die thermische Methanzersetzung als eine fortschreitende Dehydrogenation angesehen werden kann,

$$CH_4 \rightarrow C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_6H_6 \rightarrow C_{10}H_8 \rightarrow \ldots \rightarrow C$$

---

[3] J. T. de Maleissye und R. Delbourgo, *Bull. Soc. Chim. France*, **1964**, 3072.

so ist ersichtlich, daß der Zusatz jedwelchen Zwischenproduktes immer mindestens zu Reaktionsbeginn, zu einer erhöhten Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen und entsprechendem Wasserstoff führen wird. Da sich aber bei der Dehydrogenation von Äthylen und Acethylen kein Methylradikal bildet, das die Zersetzungskette des Methans

$$CH_3 + CH_4 \rightarrow C_2H_6 + H$$

$$H + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3$$

einleiten könnte, so wird der Zusatz von diesen Substanzen die eigentliche Methanzersetzung kaum beeinflussen, und die Zeitspanne zur Erreichung der Höchstgeschwindigkeit wird nur von der Bildungsgeschwindigkeit des Äthans aus Methan abhängen, die in allen Fällen die gleiche ist.

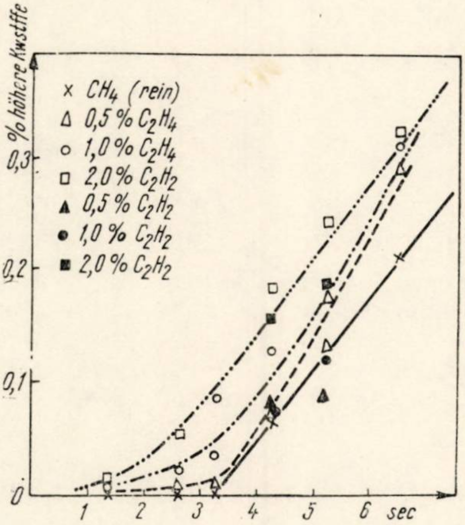


Abb. 4

Revue Roumaine de Chimie, 10, 1231 – 1243 (1965)

CATION-EXCHANGE PROPERTIES OF CHARCOAL AND SOIL WITH SPECIAL REFERENCE TO FIXATION AND TRANSFERENCE OF AMMONIUM IONS. I

VIJAY MOHAN BHATNAGAR *

Czechoslovak Academy of Sciences, Leninova 82, Brno, Czechoslovakia

Received May 3, 1965

Different theories on the exchange of cations by soils are presented. Some suggested mechanisms of adsorption on charcoal are reviewed. Arguments for using ammonia solutions instead of ammonium salts as fertilizers are given and application of ammonia treated charcoal as fertilizer is suggested.

By ion exchange is meant the reversible process by which cations and anions are exchanged between solid and liquid phases, and between solid phases, if in close contact with each other. Ion exchange is an important phenomenon of surface chemistry.

Base exchange, or in modern technology, cation exchange has been the subject of several investigations since the middle of the last century. In early days, the application of the process in the field of agricultural chemistry attracted scientists to researches on this subject, and the work was carried out mostly on soils and clay minerals. Among the minerals, the zeolites which consist of hydrated aluminosilicates of complex composition, were of great interest. But many of the other substances such as soaps, proteins, certain resins and organic substances are now known to have this property.

The phenomenon of cation exchange is also involved in geological processes, particularly in weathering of rocks and minerals. The industrial use of the exchange process is multiplying rapidly.

Thompson[1] found in 1850 that soils differed from one another in their ammonia adsorbing power and that ammonia once adsorbed by the soils could not be leached out by rain. Soon afterwards Way [2, 3] took up extensive investigations and found that cations of the neutral salt solutions were adsorbed by the soil, accompanied by the displacement of an equivalent amount of calcium from the soil, but the anion of the salt remained in the solution providing an insoluble calcium salt was not formed. Ammonium carbonate and ammonium hydroxide were found to be entirely adsorbed, practically no cation exchange taking place. He further observed that the adsorption was not caused by sand, organic matter, calcium carbonate or free alumina, but by the clay fraction of the soil. The adsorption power of the soil was found to undergo reduction by preheating the sample, but was not completely destroyed unless it was heated to a high temperature. Way's [2,3] opinion was that the substance responsible for the base exchange in soil was a double silicate, namely, sodium aluminosilicate. The order of the replacing power of the common bases found by him was :

---

* Present address: Infrared Spectroscopy Institute, Fisk University, Nashville, Tennessee (USA).

[1] H. S. Thompson, *J. Roy. Agr. Soc.*, **11**, 68 (1850).

[2] J. T. Way., *J. Roy. Agr. Soc.*, **11**, 313 (1850).

[3] J. T. Way., *J. Roy. Agr. Soc.*, **13**, 123 (1852).

$$Na < K < Ca < Mg < NH_4$$

Way [2,3] considered the base adsorptive power of the soil to be irreversible.

Liebig [4,5] rejected the view that the adsorption of ammonium or potassium was caused by a single substance and pointed out that many kinds of substances have this property. He believed that the adsorbed bases were held within the capillaries of the soil by a physical force similar to that by which water is held in a sponge. This led to a controversy on the question whether the exchange process taking place in the nature is a chemical or a physical one. He also thought that the exchange process was irreversible.

Eichhorn[6] found that the replacement of calcium from chabazite—a calcium zeolite — by sodium as well as ammonium was reversible. The only difference between the two reactions was in their rates. Henneberg *et al.* [7] agreed with Way[2,3] and concluded according to their experiments, that different kinds of reactions were involved, one with neutral salts and the other with alkaline compounds. This confusion persisted for many years till it was found that hydrogen ions were often involved in the exchange process. Peters [8] has showed that the relative replacing powers of cations depend upon what kind of cation is being replaced, as he found that ammonium was more effective than magnesium in the replacement of potassium, while the reverse was the case in the replacement of calcium. He also found that the amounts of exchangeable potassium brought into solution by carbonic, acetic, and hydrochloric acids increased with the ionization of these acids. Although it was not known at the time that hydrogen ions could replace the metallic cations, Peter's[8] results were undoubtedly due to the exchange with hydrogen ions and not to pure solution processes, as he thought. Frank [9] observed that acid soils imparted an acid reaction to salt

---

[4] J. V. Liebig., *Ann. Chem. Pharm.*, **94**, 373 (1855).

[5] J. V. Liebig, *Ann. Chem. Pharm.*, **105**, 109 (1855).

[6] H. Eichhorn, *Ann. Physik. Chem.*, **105**, 126 (1858).

[7] W. Henneberg and F. Stohmann, *Ann. Chem. Pharm.*, **107**, 152 (1858).

[8] C. Peters, *Lands. Vers. Stat.*, **2**, 131 (1860).

[9] A. Frank, *Lands. Vers. Stat.*, **8**, 195 (1866).

solutions, and Solomon [10] suspected that soils in general had this effect. This was interpreted not as an evidence that H ions were replaced but that the process was purely physical, the idea being that the cation of the solution is adsorbed, leaving the acidic part of the salt, the anion, in the solution.

Heiden[11] found that the amount of magnesium adsorbed from magnesium sulphate solution was approximately equivalent to the sum of calcium, potassium and sodium replaced. This led him to the conclusion that the process of cation exchange was essentially chemical. He also concluded that both hydrous silicates and humus took part in the exchange process. Knop[12,13] found that the ammonium adsorption power of a soil was roughly proportional to the amount of fine grained material. Biedermann [14,15] found the correlation to be good in some soils but not in others. Pillitz[16] was probably the first research worker to record the now well-known fact that under a given set of conditions the cation exchange capacity of every soil is a definite quantity. Lemberg[17] showed that crystalline silicates other than zeolites also exchanged cations with salt solutions. Van Bemmelen [18,19] strongly supported the theory of the chemical nature of exchange reactions. However, later on he revised his statements radically and attributed the cation exchange to the "hydrogels" which, according to him, consist of indefinite proportions of aluminium hydroxide, ferric hydroxide, silicon dioxide, and humus.[20] He pointed out that the reaction between the zeolites and salt solutions must be chemical, but that taking place between the hydrogels and salt solutions it was physical.

Wiegner[21-25] investigated the cation exchange from the standpoint of the colloid chemistry. He concluded that permutit, prepared like Way's [2,3] materials and also natural soils contained adsorption compounds which are responsible for their cation exchange power. He further observed that the cation exchange was an adsorption reaction rather than a chemical one and that the exchangeable cations were held on the surface of particles, and within capillaries, not by chemical attraction but by adsorption.

---

[10] A. Solomon, *Landw. Vers. Stat.*, **9**, 351 (1867).

[11] E. Heiden, *Landw. Vers. Stat.*, **11**, 69 (1869)

[12] W. Knop, "Die Binitirung der Ackerde" 2nd, ed. Leipzig.

[13] W. Knop, *Landw. Vers. Stat.*, **17**, 70 (1874).

[14] R. Biedermann, *Landw. Vers. Stat.*, **11**, 1–69, 81–95 (1869).

[15] R. Biedermann, *Landw. Vers. Stat.*, **15**, 21 (1872).

[16] W. Pillitz, *Z. anal. Chem.*, **14**, 55, 283 (1875).

[17] F. Lemberg. ; *Z. dent. geol. Ges.*, **28**, 519 (1876).

[18] J. M. Van Bemmelen, *Landw. Vers. Stat.*, **21**, 135 (1878).

[19] J. M. Van Bemmelen, *Landw. Vers. Stat.*, **23**, 265 (1879).

[20] J. M. Van Bemmelen, *Landw, Vers. Stat.*, **35**, 69 (1888).

[21] G. Wiegner, *J. Landw.*, **60**, 11 (1912).

[22] G. Wiegner, *Erg. z. Kolloid-Z,.* **36**, 341 (1925).

[23] G. Wiegner, J. *Soc. Chem. Ind.*, 65 (1931).

[24] G. Wiegner, *J. Soc. Chem. Ind.*, 105 (1931).

[25] G. Wiegner, 3*rd Int. Cong. Soil Sci. Proc.*, **3**, 5 (1931).

According to Wiegner,[21–25] each particle of the exchange material, whether permutit or soil, is made up of three parts :

1. a kernel called "micron" or "ultramicron",
2. a layer of adsorbed anions external to the kernel but lying in contact with it,
3. exchangeable cations attracted to the particle by adsorbed anions.

These cations are supposed to form a sort of swarm around the particle and in an aqueous medium they are more or less hydrated. In some cases the adsorbed anions consist of OH ions exclusively, in others of both OH and silicate ions.

Although Wiegner[21–25] repeatedly emphasized that cation exchange was an adsorption reaction and not a chemical one, he stated in an explanation on account of the ratio of $SiO_2 : Al_2O_3$, that a high ratio (3 or 4 : 1) was favourable to cation exchange, since silicic acid, which exists on the inner coating of the ultra microns, can show a greater exchange trend than aluminium hydroxide. Here, Wiegner[21–25] practically suggested that cation exchange was an ordinary chemical reaction. He arranged the cations in order of their replacing power as follows :

$$Li < Na < K < Rb < Cs, \text{ and } Mg < Ca < Sr < Ba$$

He emphasized ion size and ion hydration as factors influencing the ion exchange. He found that the smaller the ion the greater its replacing power. The opinion that hydration tends to reduce the replacing power of anion is confirmed by the results of Wiegner and Jenny.[26]

Gedroiz,[27–35] after a comprehensive series of investigations on cation exchange stated that the exchange material was colloidal in nature and that the cation exchange reaction was an aspect of the colloid chemistry. He concluded that it was impossible to explain the exchange of bases between the soil and the solution from a purely chemical point of wiew, and that it was rather a physico-chemical reaction.

Mattson[36–39] found that the exchange capacity of permutit-like precipitates increased somewhat parallel to the $SiO_2 : Al_2O_3$ ratio. He stated that in these precipitates silicic acid (acidoid) might be combined with $Al(OH)_3$ and $Fe(OH)_3$ (basoid) in a variety of ways, depending largely upon the relative amounts present and upon the pH of the medium. He emphasized that the cation exchange capacity was a function of pH, and that at a given pH the exchange capacity was a definite quantity for a given sample, but different from that at another pH.

---

[26] G. Wiegner and H. Jenny, *Kolloid-Z.*, **43**, 268 (1927).
[27] K. K. Gedroiz, *Zhur. Opyt. Argon.* (*U.S.S.R.*), **13**, 363 (1912).
[28] K. K. Gedroiz, *Zhur. Opyt. Agron.* (*U.S.S.R.*), **17**, 472 (1916).
[29] K. K. Gedroiz, *Zhur. Opyt. Agron.* (*U.R.S.S.*), **19**, 226, 269 (1918) ; **20**, 31 (1919).
[30] K. K. Gedroiz, *Peoples Comm. Agr. Petrograd* (1922).
[31] K. K. Gedroiz, *Soil Sci.*, **16**, 473 (1923).
[32] K. K. Gedroiz, *Zhur. Opyt. Agron.* (*U.S.S.R.*), **22**, 39 (1924).
[33] K. K. Gedroiz, *Nossov Agr. Exp. Sta., Agr. Chem. Div. Bull.*, **38** (1925).
[34] K. K. Gedroiz, *Nossov Agr. Exp. Sta., Agr. Chem. Div. Bull.*, **26** (1931).
[35] K. K. Gedroiz, *Kolloid Chem. Beihefte*, **317** (1931).
[36] S. Mattson, *Soil Sci.*, **30**, 459 (1930).
[37] S. Mattson, *Soil Sci.*, **31**, 311 (1931).
[38] S. Mattson, *Soil Sci.*, **32**, 343 (1931).
[39] S. Mattson, *Soil Sci.*, **34**, 209 (1932).

The discovery by Hendricks *et al.* [40] and by Kelley *et al.* [41] that the inorganic material of the soil is commonly crystalline, ushered a new period in soil science and since then an entirely new concept of cation exchange has been developed. According to this view, cation exchange in soils is occasioned by the crystal structure and lattice composition of clay minerals. In the formation of the more important cation exchange clays, the arrangement of the electronegative O and OH ions and the electropositive silicon, aluminium and magnesium ions is such as to necessitate the taking up, from the medium of cations in addition to those in the structural framework of the crystal lattice. These cations are located on the exterior of the lattice layers and are held by electrostatic attraction. They tend to dissociate and in consequence they are replaceable by other cations in solution. This is now the prevailing view among soil scientists and mineralogists. It is supported by strong experimental evidence. The researches on clay minerals have placed cation exchange on a rational base.

Apart from the silicious ion exchangers, such as soils, zeolites and permutites, described above, a number of organic or synthetic ion exchangers have come into prominence in recent times. In principle, an organic exchanger consists of an insoluble substance to which acid groups such as sulphonic acid groups or carbonyl groups are firmly attached. Exchangers of the sulphonic acid type may be used in acid as well as in alkaline solutions, while those containing carboxyl groups may be used only in alkaline or neutral media. Cation exchangers produced by the sulphonation of coal have found several technical applications and a number of cation exchange resins have also been described.

Carbons and carbon blacks, under certain conditions, act as ion exchangers. Some carbons possess cation exchange properties while the others exchange anions. However, these properties depend to a great extent on the mode of preparation and activation of charcoal, for instance, it is now well known [42-51] that charcoals activated at low temperatures adsorb alkalies, while those activated at higher temperatures adsorb acids.

---

[40] S. B. Hendricks and W. H. Fry, *Soil Sci.*, **48**, 257 (1939).

[41] W. P. Kelley, W. H. Dore and S. M. Brown, *Soil Sci.*, **31**, 25 (1931).

[42] B. Bruns, M. Maximova and E. Pos, *Kolloid-Z.*, **63**, 286 (1933).

[43] A. King, *J. Chem. Soc.*, 1489 (1937).

[44] I. M. Kolthoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 4473 (1932).

[45] H. R. Kruyt and G. S. de Kadt, *Kolloid-Z.*, **47**, 44 (1929).

[46] L. Lepin, *Physik-Z.* (*U.S.S.R.*), **4**, 282 (1933).

[47] N. A. Schilov, E. G. Schatunovskaja and K. Tschmutov, *Z. physik. Chem.*, **A149**, 211 (1930).

[48] N. A. Schilov and K. Tschmutov, *Z. physik. Chem.*, **A148**, 233 (1930).

[49] B. Steenberg, "Adsorption and Exchange of Ions on Activated Charcoal", Almqvist and Wiksells, Uppsala, 1944.

[50] S. Weller and T. F. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 4155 (1948).

[51] Y. H. Wilson and T. R. Bolam, *Colloid Sci.*, **5**, 550 (1950).

The adsorption of acids is minimum at 400° and rises to a maximum at about 800° whereas the adsorption of bases is maximum at 400° and almost zero at 800°. The tendency of charcoal to adsorb acids or bases is so strong that according to some workers [52–59] it can even bring about hydrolysis of salts setting free either the base or the acid depending upon the fact whether the charcoal in question is an acid or base adsorbent. Steenberg[49] termed charcoals which had been activated at higher temperatures and which adsorb acids and no alkali as *H*-carbons while those activated at lower temperatures which adsorb alkalies and little acid were named *L*-carbons.

These fundamental variations in the acid-base adsorption properties of charcoal have been ascribed to the existence of different basic and acidic surface oxides of the carbon [43,46–48] which, on decomposition by heating under vacuum, evolves a mixture of carbon monoxide and carbon dioxide, the composition varying with temperature. Lowry and Hullet[60] observed that the gases evolved as a result of the decomposition of the surface complexes up to 900° consisted almost entirely of CO and CO_2, the latter predominating at lower and the former at higher temperatures. The evolution of hydrogen commenced at about 1000°, and the amount increased with further increase in the temperature.

Langmuir [61,62] performed experiments on the action of oxygen on heated filaments of carbon and concluded that when oxygen acted on carbons at about 1200°K, a part of it reacted in order to form CO_2, while another part got chemisorbed at the carbon surface giving rise to an adsorption complex. The amount of this complex increased with temperature and after some time, when sufficient amount had come into existence, it began to decompose giving out CO.

The complexes present on the carbon surface are known to decompose completely only on heating at high temperatures in vacuum. Johnson [63,64] showed that the complexes in the case of carbon blacks broke down slowly in vacuum at 400° and fairly rapid at 955° to give CO and CO_2. Anderson and Emmet[65,66] heated some samples of carbon blacks characteristic of the temperature of activation.

---

[52] F. E. Bartell and E. J. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **44**, 1866 (1922).

[53] F. E. Bartell and E.J . Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **45**, 1106 (1923).

[54] F. E. Bartell and E. J. Miller, *J. Phys. Chem.*, **28**, 992 (1924).

[55] E. J. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **46**, 1150 (1924).

[56] E. J. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **47**, 1270 (1925).

[57] E. J. Miller, *J. Phys. Chem.*, **31**, 1197 (1927).

[58] E. J. Miller, *5th Colloid Symp. Monograph No.* 5, **55** (1927).

[59] E. J. Miller, *J. Phys. Chem.*, **36**, 2966 (1932).

[60] H. H. Lowry and G. H., Hulett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **42**, 1393 (1920).

[61] I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, **37**, 1139 (1915).

[62] I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918).

[63] C. R. Johnson *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 904 (1928).

[64] C. R. Johnson, *Ind. Eng. Chem.*, **21**, 1288 (1929).

[65] R. B. Anderson and P. H. Emmet, *J. Phys. Chem.*, **51**, 1308 (1947).

[66] R. B. Anderson and P. H. Emmet, *J. Phys. Chem.*, **56**, 753 (1952).

It has been shown[67] that surface oxygen complexes on charcoal come into existence during the formation of, or within a few minutes after the charcoal formation. Their formation is facilitated under certain conditions such as ageing in air,[68] especially humid air,[69] exposure to oxygen at room temperature,[47,48] or at high temperature, [50,70-72] treatment with oxidizing agents in solution.[73,74] It is generally believed that the complexes under different conditions are different in nature.

Smith[75] following observations performed by de Saussure,[76] Kayser[77] and Bohn[78] found that the adsorption of oxygen by charcoal continued for at least a month and when seeking to remove it by heat, CO_2 was given off instead of oxygen. Rhead and Wheeler[79,80] were the first investigators to adduce the extensive evidence for the fixation of oxygen on charcoal surface. They suggested that oxygen combined with carbon directly to form a loose physico-chemical complex, C_xO_y, of variable composition in vacuum at different temperatures and found the products to be water, carbon monoxide, carbon dioxide, and hydrogen. Most of the water vapours and CO_2 were given out at or below 600° while CO was primarily evolved between 600–900° and hydrogen at 900° and above.

Blench and Garner[81] and Garner[82] suggested the existence of three different oxides in charcoal because the adsorbed oxygen was found to be liberated under three different forms, namely, oxygen, CO, and CO_2. Schilov *et al.*[47,48] in order to explain adsorption of acids and bases by charcoal, suggested the existence of three oxides on the charcoal surface. Two of them, they concluded, were formed by the adsorption of oxygen at room temperature and the third at high temperature notably in the neighbourhood of 400–500°. Two of these oxides were believed to be alkaline while the third one to be acidic. The presence of an acidic oxide was confirmed by Lepin[46] but the existence of the two room temperature alkaline oxides was denied by Burstein *et al.*[83] The formation of another oxygen complex, found at 850° in the presence of oxidizing gases, has been suggested by King.[43] Puri and co-workers[67,84-85] indicated that there were probably two types of oxygen complexes: one which decomposed between 300—700° in order to give CO_2 and the other which broke down in order to give water and then at higher temperatures evolved CO.

---

[67] B. R. Puri, Y. P. Myer and L. R. Sharma, *J. Ind. Chem. Soc.*, **33**, 781 (1956).

[68] H. H. Lowry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **46**, 824 (1924).

[69] P. H. Emmet, *Chem. Revs.*, **43**, 69 (1948).

[70] W. R. Loebenstein and V. R. Deitz, *J. Phys. Chem.*, **95**, 481 (1955).

[71] B. R. Puri, J. Nath and L. R. Sharma, *Chem. and Ind.*, **1956**, 1309.

[72] B. R. Puri, D. D. Singh, J. Nath and L. R. Sharma, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1071 (1958).

[73] B. R. Puri, D. D. Singh, P. Kumar and L. R. Sharma, *Chem. and Ind.*, **1958**, 1291.

[74] S. Mukherjee and S. Bhattacharya, *J. Ind. Chem. Soc.*, **16**, 19 (1953).

[75] R. A. Smith, *Proc. Roy. Soc.*, **12**, 424 (1863).

[76] T. de Saussure, *Gilb. Ann.*, **47**, 109 (1814).

[77] H. Kayser, *Ann. Phys.*, **12**, 526 (1881).

[78] J. Bohn, *Bot. Z.*, **32** (1883).

[79] T. F. E. Rhead, and R. V. Wheeler, *J. Chem. Soc.*, **101**, 846 (1912).

[80] T. F. E. Rhead and R. V. Wheeler, *J. Chem. Soc.*, **103**, 461 (1913).

[81] E. A. Blench and W. E. Garner, *J. Chem. Soc.*, **1924**, 1288.

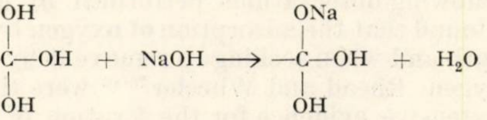
[82] W. E. Garner, *Nature*, **114**, 939 (1924).

[83] R. Burstein, A. Frumkin and D. Lawroskaja, *Z. physik. Chem.*, A**150**, 421 (1930).

[84] B. R. Puri, Y. P. Myer, L. R. Sharma, *Res. Bull. Pb. Univ.*, **88**, 53 (1956).

[85] B. R. Puri, Y. P. Myer and L. R. Sharma, *Chem. and Ind. B.I.F.R*, **1956**, 30.

Kruyt *et al.*,[45,86] Sweitzer and Goodrich[87] and Studebaker *et al.*[88] suggested the presence of carboxyl groups at the surfaces of acidic ink and channel blacks. Schilov[47,48] concluded that the alkali adsorption was due to an acidic surface oxide



$$-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{OH} + \text{NaOH} \longrightarrow -\overset{\text{ONa}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{OH} + H_2O$$

which in fact is a hydrated carboxyl group.

Garten and Weiss[89] argued that if the acidity of carbon were due to carboxylic groups, it should behave as a moderately strong acid but as they failed to observe any point of inflection in the titration curves of carbons, they did not attribute the acidity to the presence of carboxyl groups. They suggested instead that there were two extreme types of activated carbons and carbon blacks. In one extreme, the oxidized form (*H*-carbon), the carbon has a pronounced quinonoid structure; while in the other, the reduced form (*L*-carbon), the structure is more aromatic and has the characteristics of a hydroquinone. They observed that *H*-carbons, which adsorbed no alkalies could take up appreciable amounts on electrolytic reduction, due to the reduction of quinone groups which, according to them, were responsible for the base adsorbing characteristics of charcoal. The transition from *L*- to *H*- carbon was found to occur at about 650° the carbon being then considered to possess semiquinone characteristics.

Puri *et al.*[84,85] studied the acid-base adsorbing characteristics of a variety of charcoals before and after evacuating them at different temperatures varying from 100 up to 1200° and also analyzed the gases evolved at each temperature. It was shown that the acidity of charcoal was almost entirely due to the presence of an oxygen complex capable of evolving CO_2 on thermal treatment. In fact, the amount of alkali taken up by a charcoal was almost exactly equivalent to the amount of CO_2 evolved from it. When this complex was completely eliminated on evacuation at 750°, the charcoal lost this property altogether. However, on treatment with oxygen at temperatures varying from 200 up to 600° (optimum being 400°), the charcoal regained this property in proportion to the amount of carbon dioxide complex reformed.[71,72]

Puri *et al.*[72,84,85,90] regard base adsorption by charcoal as a neutralizing reaction. They suggest that charcoal, by virtue of the presence of the

---

[86] H. R. Kruyt, and G. S. de Kadt, *Kolloid Chem.*, **32**, 249 (1931).

[87] C. W. Sweitzer and W. C. Goodrich, *Rubber Age*, **55**, 469 (1944).

[88] M. L. Studebaker, R. W. N. Hoffman, A. C. Wolfe and L. C. Nabors, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 162 (1956).

[89] V. A. Garten and D. E. Weiss, *Australian J. Chem.*, **8**, 68 (1955).

[90] B. R. Puri, M. L. Lakhanpal and B. Verma, *Soil Sci.*, **75**, 209 (1953).

CO_2 complex in its oxide layer, is capable of undergoing surface ionisation in water furnishing hydrogen ions and thus behaves as a weak colloidal acid or "acidoid" as represented below :

$$\bigcirc\!-CO_2+H_2O \longrightarrow \bigcirc\!-\overset{--}{CO_3}\;\vdots\;\overset{+}{2H}\;\ldots\ldots\;(A)$$

The surface hydrogen ions being directed towards the liquid phase, but not parting company with carbon, can bring about neutralization of alkalies as under :

$$\bigcirc\!-\overset{--}{CO_3}\;\vdots\;\overset{+}{2H}+2MOH \longrightarrow \bigcirc\!-\overset{--}{CO_3}\;\vdots\;\overset{+}{2M}+2H_2O$$

Puri and co-workers have adduced further evidence in favour of this opinion from the measurements of neutralization heats of different alkalies by charcoal[91] the values being close to those obtained with carbonic acid, as well as from a study of the electrometric and conductometric titration curves[92] which showed sharp points of inflection. The failure of Garten *et al.*[89] to detect any point of inflection in the titration curves probably lies in the fact that their carbon sample was only slightly acidic and had a base adsorption capacity of 31.2 m.e./100 g. only as compared to 300–600 m.e./100 g. of Puri *et al.*[92]

By virtue of the property of charcoal to furnish *H* ions in an aqueous suspension, as represented in equation (*A*), it may be possible to prepare charcoal coated with different cations, by the replacement of the surface *H* ions by different alkali and alkaline earth cations. The replacement of *H* ions by NH_4 ions, for instance, should give NH_4^+ charcoal with a structure given below :

$$\bigcirc\!-\overset{--}{CO_3}\;\vdots\;\overset{+}{2NH_4}$$

It would be of interest to study whether such a charcoal could react with a soil having *H* ions at its surface resulting in the mutual cation exchange as represented by the equation :

$$\underset{NH_4^+}{C}+\underset{H}{S}\longrightarrow\underset{H^+}{C}+\underset{NH_4^+}{S}$$

Such a transference of ions has been shown by Puri *et al.*[93] to take place between *H*-soils and *K*- and Ca-charcoal as well as between Na-soils and Ca-charcoal.

It is hardly necessary to point out that the addition of nitrogen as ammonia or ammonium salts is very important in increasing the soil fertility. This may be done by applying organic matter as manure since ammonia is one of the products of microbial decomposition of such matter. However, it is more convenient and economical in certain cases to use artificial fertilizers such as ammonium sulphate. The ammonium part of it first reacts with the soil acidoid in order to form ammonium saloid which then undergoes transformation into nitrates and is assimilated by the plant. Thus ammonium sulphate is perhaps not the ideal fertilizer for, when it is added, the entire quantity cannot react with the soil, a certain portion of the added salt must remain unreacted and liable to be washed away. This extra amonut is wasted but it must be there to induce the reaction between ammonia and the soil acidoid through which alone the plant can assimiliate its nitrogen .

---

[91] B. R. Puri, P. C. Gupta and M. L. Lakhanpal, *J. Indian Chem. Soc.*, **32**, 219 (1955).

[92] B. R. Puri, G. Singh and L. R. Sharma, *J. Indian Chem. Soc.*, **34**, 367 (1957).

[93] B. R. Puri, T. Nath and L. R. Sharma, *Soil Sci.*, **86**, 18 (1958).

It follows, therefore, that instead of ammonium sulphate, if we were to use a solution of ammonia gas, the entire amount added will react with the soil and will be utilized by the plant, nothing being washed away. It may be emphasized that it is not merely a question of saving a valuable fertilizer but also of avoiding heavy doses of soluble salts which may knock off some other valuable constituents of the soil, e.g., a trace element resulting in serious injury for the crop or the livestock fed on it. Another point to be kept in view while applying artificial fertilizer in large quantities is that the plants are physiologically suited to make use of nutrient materials at low concentration. The indiscriminate use of artificial fertilizers is bound to create conditions alien to their nutritional mechanism.

Again, the sulphate part of the fertilizer is not only useless but harmful. The continued use of ammonium sulphate will result in injuries to acid soils. Therefore, if ammonia is supplied to soil directly, a considerable saving of gypsum will take place.

It is on account of the realization of these facts that the application of ammonia gas itself to the soil either by direct injection or dissolved in the irrigation water, is coming into wide spread use in several countries and field responses of crops as well as the reactions involved in its nitrification have been studied. Caster *et al.* [94] found that ammonia nitrified rapidly in desert soils notwithstanding the high pH value of the soil immediately after application and that nitrates accumulated in sizeable amounts during the early stages of nitrification. MacIntire *et al.*[95] and Waynick[96] have reported favourable crop responses after application of both anhydrous and aqueous ammonia to the soil. Willis and Pilland[97] found that ammonia in high concentrations inhibited seed germination and subsequent plant growth especially when applied in irrigation water which allows the ammonia to concentrate in the seed zone. Andrews and co-workers[98] have made a study of the response of crops to ammonia gas in the field as compared to other sources of nitrogen. Duisberg *et al.*[99] have described the comparative influence of injection and surface application of ammonia upon the nitrification process.

---

[94] A. B. Caster, W. P. Martin and T. F. Buehrer, *Arizona Agr. Expt. Sta. Tech. Bull.*, **1942**, 96.

[95] W. H. MacIntire, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **8**, 205 (1943).

[96] D. D. Waynick, *Calif. Citrograph.*, **19**, 295 (1934).

[97] L. C. Willis and J. R. Pilland, *Soil Sci.*, **31**, 5 (1931).

[98] W. B. Andrews, F. E. Edwards and J. G. Hammons, *Mississipi Agr. Expt. Sta. Bull.*, **1949**, 451.

[99] P.C. Duisberg, and B. F. Buehrer, *Soil Sci.*, **78**, 37 (1954).

It is well recognized that leaching losses or recovery in crops do not account for all the nitrogen, when nitrogeneous fertilizers or organic manure are applied to the soils. Some nitrogen may be lost through various mechanisms, such as denitrification, volatilization of ammonia and possibly through ammonium-nitrite reaction. Chapman *et al.*[100] pointed out that rather large quantities of nitrogen were presumably lost through gaseous volatilization of ammonia. Maun and Barnes[101] could account for only 40 to 51 per cent of applied nitrogen through drainage and crop fixation. Jewitt[102] reported that when ammonium sulphate was applied to alkaline Sudan soils, considerable ammonia was lost through volatilization and that these losses were influenced by the rate of fertilizer application as long as the soil was in a moist state. He also found that the loss of ammonia was related to the loss of moisture from the soil. Martin and Chapman[103] observed that below pH 7.2 very little ammonia volatalized from ammonium sulphate and that the moisture content had little effect on the loss of ammonia except that it was necessary for the volatalization of ammonia. Steenbjerg[104] noted that within 4 weeks, the loss of ammonia ranged from about 5 per cent at pH 6 up to 60 per cent at pH 9, and except for calcareous soils, the placement of the fertilizer at a 6 cm. depth completely stopped losses irrespective of the soil type. Nagata *et al.*[105] observed a greater loss of ammonia from saline than from ordinary soils. Jackson and Chang[106] found that little ammonia was lost from soils after application of anhydrous ammonia and that the loss of nitrogen increased with the increase in temperature and concentration of the applied fertilizer.

Several reactions may be responsible for the retention of ammonia in natural soils. The mechanisms of ammonia adsorption by H-saturated soils have been studied by Cornet[107], Buswell *et al.*[108] and Puri *et al.*[109] who showed that ammonia and hydrogen reacted to form ammonium clay. Part of ammonia could not be recovered in vacuum. The ammonia retained under such conditions was assumed to be held as the ammonium ion at the exchange position and it was formed upon the reaction of the exchangeable hydrogen and ammonia. Though Jackson and Chang[106] did not investigate mechanism of ammonia adsorption, they mentioned several possible ways in order that ammonia might be held in soils. The mechanisms proposed were by reaction of ammonia with exchangeable hydrogen to form the ammonium ion, reaction of ammonia with soil moisture and physical adsorption on the soil particle surfaces.

---

[100] H. D. Chapman, G. F. Liebig and D. S. Rayer, *Hilgardia*, **19**, 157 (1949).

[101] H. H. Maun and T. W. Barnes, *J. Agr. Sci.*, **41**, 309 (1951).

[102] T. N. Jewitt, *Soil Sci.*, **54**, 401 (1942).

[103] J. P. Martin and H. D. Chapman, *Soil Sci.*, **71**, 25 (1951).

[104] F. Steenbjerg, *Tiddskr. Plant*, **48**, 516 (1944).

[105] T. Nagata, T. Okaba and S. Uesono, *J. Agr. Chem. Soc.* (*Japan*), **20**, 480, 535 (1944).

[106] M. L. Jackson and S. C. Chang, *J. Amer. Soc. Agron.*, **39**, 623 (1947).

[107] I. Cornet, *J. Chem. Phys.*, **11**, 217 (1943).

[108] A. M. Buswell and B. F. Dudenbostel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 2554 (1941).

[109] A. N. Puri and A. G. Asghar, *Soil Sci.*, **45**, 477 (1938).

Corbet[110] advanced the theory that hydroxylamine and hyponitrous acid were formed as intermediate products during nitrification of ammonium sulphate prior to the appearance of nitrates. Lees[111] has shown that hydroxylamine is not oxidized to nitrite by nitrifying organisms and hence may not be involved in the mechanism. He, however, suggested the possibility that hyponitrous acid might be formed in the process. However, Duisberg *et al.*[99] failed to detect hydroxylamine analytically. According to their opinion the high positive free energy of formation and the weak dissociation of hyponitrous acid, make it appear unlikely that this compound should play a part in the nitrifying mechanism. They believe that its rapid decomposition and loss in the from of nitrous oxide to the soil air leads to the conclusion that Corbet's theory as to the mechanism of the nitrification reaction is not tenable.

Several investigators, especially Chimnade,[112] Joffe *et al.*,[113] Stanford and Pierre,[114] Bower,[115, 116] Allison *et al.*[117] and Barshad[118] have shown that certain soils have the power to fix comparatively large quantities of ammonium. According to these researchers, the clay minerals chiefly responsible for the fixation of ammonia in soils are vermiculite, illite, montmorillonite, and biotite. The feldspars have also been reported to fix ammonium.[119] Kaoline does not hold any appreciable quantity of this ion in a non-exchangeable form. Barshad[120] has observed that the fixation results from the replacement by ammonium of interlayer cations (Ca, Mg, Na, H) in the expanded lattice of clay minerals and that the substitution of ammonia for the above cations results in contraction of crystal lattice and entrapment of the interlayer ammonium. This ammonium is only slightly available to nitrifying bacteria. In nitrification tests, Bower[116] found that only 13—28 per cent of the difficultly exchangeable ammonia in two vermiculite containing soils of semi-arid regions was available to nitrifying bacteria during a period of 28 days. Allison *et al.*[121] observed that usually less than 10 per cent of the fixed ammonium was available for oxidation by nitrifying bacteria during 6—16 weeks. They also observed that temperature and moisture conditions under which fixation occurred had a negligible effect on the percentage nitrification of the non-exchangeable ammonium and that a heat treatment that caused exfoliation of the mineral greatly reduced or destroyed its power of absorbing ammonium ions.

It may perhaps be worthwhile to examine whether some highly adsorbent substance such as charcoal might be used for fixing ammonia and this may be applied to the soil. As a fertilizer, ammonia treated charcoal will have a distinct advantage over ammonium sulphate since the latter involves the addition of sulphuric acid besides being costly. Moreover, the surface transfer of nitrogen (from charcoal or soil surface) to the root hairs may be beneficial to plants than the transference from the solution and may be of larger interest for the economy.

---

[110] A. S. Corbet, *Biochem. J.*, **28**, 1575 (1934).
[111] H. Lees, *Nature*, 162 (1942).
[112] R. Chimnade, *Compt. Rend.*, **210**, 264 (1940).
[113] J. S. Joffe and A. K. Levine, *Soil Sci.*, **63**, 151 (1947).
[114] G. Stanford and W. H. Pierre, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **11**, 155 (1946).
[115] C. A. Bower, *Soil Sci.*, **70**, 375 (1950).
[116] C. A. Bower, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **15**, 119 (1951).
[117] F. E. Allison, J. H. Doestch and E. M. Roller, *Soil Sci.*, **72**, 187 (1951).
[118] I. Barshad, *Soil Sci.*, **72**, 361 (1951).
[119] V. E. Nash and C. E. Marshall, *Missouri Agr. Expt. Sta. Bull.*, **1956**, 614.
[120] I. Barshad, *Amer. Mineral.*, **35**, 235 (1950).
[121] F. E. Allison, E. M. Roller and J. H. Doestch, *Soil Sci.*, **75**, 173 (1953).

The presence of charcoal is likely to have other beneficial effects as well. Everson and Weaver[122] have reported that the mixing of carbon black with soil to a depth of approximately 2 inches at the rate of 4000 pounds per acre, which worked out roughly to be 0.7 per cent on the weight of the soil, increased the maximum and minimum temperatures attained by the soil and it was found that the soils were ready for ploughing as much as two weeks earlier than the untreated soils. Furthermore, since charcoal is a nearly perfect black body and is a colloidal material with high adsorptive capacity, its addition to the soil may have a decided effect on the texture, salt retention and moisture retention capacity of the soil.[123]

Acknowledgements. I am indebted to Prof. B. R. Puri and Dr. O. P. Mahajan.

---

[122] J. N. Everson and J. B. Weaver, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1798 (1950).
[123] V. M. Bhatnagar, M. Sc. (Hons.) thesis, Punjab Univ., 1960.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 1245–1253 (1965)

INFRARED ABSORPTION SPECTRA OF HETEROCYCLIC SULPHONES (PHENOXATHIIN-S, S-DIOXIDES)

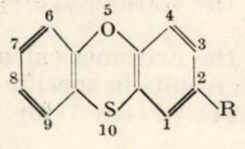
H. MANTSCH and O. MAIOR

Institute of Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania and Department of Chemistry, University of Bucharest

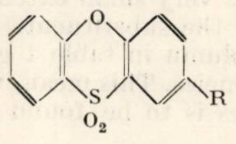
Received March 31, 1965

The infrared spectra of fifteen 2-substituted phenoxathiin-S, S-dioxides have been investigated in potassium bromide pellets and carbon tetrachloride solution. Vibrational assignments are given for the characteristic SO_2-bands and the induced changes into the heteroaromatic CH and CC modes are discussed. The basicity of the heterocyclic SO_2 group and the influence of this group on vibrations of the 2-substituent are also considered.

In connection with current investigations of infrared spectra of heterocyclic compounds, we studied a number of 2-substituted phenoxathiins (I) and phenoxathiin-S, S-dioxides (II).



I



II

R = F, Cl, Br, I, H, CH_3, CH_2Cl, $COCH_3$, COC_6H_5, $COOCH_3$, COOH, $CONHNH_2$, NH_2, $NHCOCH_2Cl$, $C(CH_3)NOH$.

Our attention was concerned primarily with the characterization of the heterocyclic sulphone-group and with the extent to which the oxidation of the cyclic sulphide linkage results in a change of the parent heterocyclic vibrations.

There are surprisingly few data dealing with infrared spectra of phenoxathiin or its derivatives.[1-3] However data are available on sulphone frequencies in various environments, [4-10,10a] but rather few studies have been reported on cyclic sulphones. [11,11a]

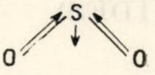
---

[1] H. J. Sloane, *Analyt. Chem.*, **33**, 689 (1961).

[2] N. Marziano and G. Montaudo, *Gazz. chim. Ital.*, **91**, 587 (1961).

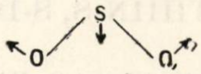
[3] N. Marziano, G. Montaudo and R. Passerini, *Ann. Chim.* (*Ital.*), **52**, 121 (1962).

The examined phenoxathiin-sulphones revealed three characteristic intense absorption regions, both in crystalline state and in carbon tetrachloride solution. In broad terms these may be related to the three strong fundamental absorption bands in the molecule of sulphur dioxide, which have been assigned to the three normal modes of vibration IIIa-IIIc.[12]



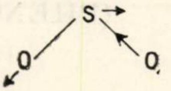
$\nu_1 = 1151\ cm^{-1}$

III a



$\nu_2 = 519\ cm^{-1}$

III b



$\nu_3 = 1361\ cm^{-1}$

III c

More strictly only ν_3 is a pure bond-stretching vibration, whereas in ν_1 the oxygen atoms do not move exactly along the line of the bond.

According to table 1, all the fifteen phenoxathiin-S,S-dioxides display in carbon tetrachloride a very strong band within the limits of 1304–1330 cm^{-1}. A comparison with other sulphones leaves no doubt that we are here dealing with the asymmetric stretching vibration ν_3.

By examining the sulphones in crystalline state as KBr pellets, this absorption appears split into a number of three bands in the overall range of 1270–1344 cm^{-1}. The high frequency band at 1323–1344 cm^{-1} is of medium intensity, whereas the other two bands are always of high intensity.

For sulphones, the ν_3 vibration is always the most strongly affected by passing from solution to the crystalline state.

The symmetric stretching vibration ν_1 gives rise to a sharp high-intensity doublet in solution at 1150–1177 cm^{-1} and in KBr at 1154–1180 cm^{-1}. The data recorded in table 1 show that these frequencies are affected only to a very small extent by the state of aggregation as well as by the nature of the substituent.

The last column in table 1 gives the arithmetical mean of the two stretching frequencies. This mean, which results in specific values for every class of sulphones is to be found at 1241 ± 7 cm^{-1} for phenoxathiin-S, S-dioxides.

In the low frequency region-corresponding to the bending vibration ν_2 in sulphur dioxide — the phenoxathiin-S,S-dioxides exhibit a strong absorption in the range of 550–580 cm^{-1}; this appears mostly as a well developed doublet or sometimes as a single band with an inflection.

[4] P. M. G. Bavin, G. W. Gray and A. Stephenson, *Spectrochim. Acta*, **16**, 1312 (1960).

[5] Ch. C. Price and R. G. Gillis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 4750 (1953).

[6] R. N. Haszeldine and J. M. Kidd, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2901.

[7] A. Simon, H. Kriegsmann and H. Dutz, *Chem. Ber.*, **89**, 1883 (1956).

[8] G. Tosolini, *Chem. Ber.*, **94**, 2731 (1961).

[9] G. G. Gallo, C. R. Pasqualucci and G. Tuan, *Ann. Chim.* (*Ital.*), **52**, 352 (1962).

[10] R. J. Gillespie and E. A. Robinson, *Canad. J. Chem.*, **41**, 2074 (1963).

[10a] W. R. Feairheller Jr. and J. E. Katon, *Spectrochim. Acta*, **20**, 1099 (1964).

[11] G. Hesse, E. Reichold and S. Majmudar, *Chem. Ber.*, **90**, 2106 (1957).

[11a] J. E. Katon and W. R. Feairheller Jr., *Spectrochim. Acta*, **21**, 199 (1965).

[12] G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. Van Nostrand, New York, 1945, p. 171.

Table 1

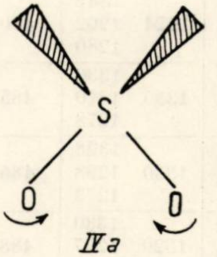
Characteristic vibrations of the sulphonyl group in phenoxathiin-S,S-dioxides

Comp. no.	Substituent $-R$ (*II*)	ν_1 $\nu_s SO_2$ cm^{-1}		ν_2 δSO_2 cm^{-1}		ν_3 $\nu_{as} SO_2$ cm^{-1}		Unassigned band cm^{-1}		$\frac{\nu_s + \nu_{as}}{2}$
		CCl_4	KBr	CCl_4	KBr	CCl_4	KBr	CCl_4	KBr	CCl_4
1[a]	$-H$	1177 1157	1177 1157	558 556	556 548	1324	1342 1292 1280	490	493	1241
2	$-F$	1176 1158	1171 1153	576 556	578 555	1330	1330 1310 1278	485	488	1248
3	$-Cl$	1177 1160	1168 1154	563 553	560 550	1330	1328 1298 1273	486	488	1249
4*)	$-Br$	1177 1158	1167 1154	560 552	557 549	1320	1330 1297 1270	488	487	1243
5	$-J$	1180 1160	1171 1153	560 550	555 549	1327	1327 1294 1270	484	488	1248
6	$-CH_3$	1174 1158	1171 1153	580 555	576 555	1322	1333 1288 1278	485	492	1244
7	$-CH_2Cl$	1171 1158	1170 1156	557 557	562 558	1322	1334 1301 1280	487	485	1243
8*)	$-COCH_3$	1177 1158	1170 1153	556 556	554 554	1322	1340 1298 1278	489	490	1244
9*)	$-COC_6H_5$	1176 1154	1167 1150	563 563	559 559	1320	1335 1294 1275	491	496	1242
10*)	$-COOCH_3$	1177 1157	1178 1156	566 557	569 560	1307	1344 1297 1278	496	495	1237
11*)	$-COOH$	1176 1158	1173 1157	567 567	569 548	1311	1339 1313 1273	492	495	1239
12*)	$-CONHNH_2$	1174 1156	1174 1156	564 564	565 565	1310	1335 1295 1278	492	496	1237
13*)	$-NH_2$	1175 1155	1176 1156	577 560	572 562	1304	1344 1292 1279	487	477	1234
14*)	$-NHCOCH_2Cl$	1174 1156	1176 1150	562 560	559 549	1308	1323 1301 1281	502	498	1236
15*)	$-C-CH_3$ $\|$ $N-OH$	1176 1157	1178 1155	564 564	563 553	1306	1334 1285 1270	489	487	1236

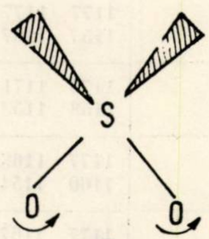
[a] N. Marziano and G. Montaudo [2] reported $\nu_1 = 1175$ cm^{-1} and $\nu_3 = 1314$ cm^{-1} in CS_2.

*) Measured on chloroform solution, for solubility limitations precluded carbon tetrachloride; the differences, however, are only small, as the frequency dependence of the sulphonyl group on the solvent is by far not so marked as the similar dependence for the carbonyl group.

The presence of two absorptions in the IR and/or Raman spectra of sulphuryl-halides below 600 cm^{-1} was noticed recently by some authors and these were discussed as two fundamental vibrations. [13,14] In the light of those findings, the upper band quoted in table 1 at 556—580 cm^{-1} may be ascribed to a SO_2-scissoring (IVa) and the lower frequency to a SO_2-rocking-vibration (IVb).



IVa



IVb

Both vibrations are in-plane bending modes and occur in a plane perpendicular to the phenoxathiin molecule, which is only slightly folded along its short axis. [15]

It is of interest to note that the phenoxathiin-S,S-dioxides also exhibit another medium intensity absorption at 484—502 cm^{-1}, but no satisfactory explanation of the nature of this band could be devised.

We have been interested further to carry out an investigation on the ability of the SO_2 group in phenoxathiin-S,S-dioxide to form hydrogen bonds with proton donor groups. Therefore, the shift of the hydroxyl stretching frequency has been measured in association with an oxygen atom of the SO_2 group for the ternary system ; phenol—phenoxathiin-S, S-dioxide—carbon tetrachloride, adapting a method developed by Biscarini, Galloni and Ghersetti.[16]

Figure 1 shows the spectrum over the range 3200—3700 cm^{-1} for this system. The narrow band at 3618 cm^{-1} is due to the free OH group, while the broad band at 3485 cm^{-1} must be attributed to OH bonded with the SO_2 group.

The $\Delta\nu_{OH}$ value of 133 cm^{-1} for phenoxathiin-S, S-dioxide is very close to that found in diphenyl sulphone ($\Delta\nu_{OH} = 135$ cm^{-1}) ; this shows that the basicity of the SO_2 group is not much different in our heterocyclic sulphones.

Whereas the SO_2-frequency is only poorly affected by the various substituents from position 2, the sulphonyl group itself produces quite large changes in the absorption pattern of the parent compounds.

It is well known that substituent vibrations can give important information about the electron donor and electron acceptor abilities of

---

[13] R. G. Gillespie and E. A. Robinson, *Spectrochim. Acta*, **18**, 1473 (1962).
[14] G. Malewski and H. J. Weigmann, *Spectrochim. Acta*, **18**, 725 (1962).
[15] H. Lumbroso and G. Montaudo, *Bull. Soc. chim. France*, **1964**, 2119.
[16] P. Biscarini, G. Galloni and S. Ghersetti, *Spectrochim. Acta*, **20**, 267 (1964).

heteroaromatic rings.[17] This determined us to examine a number of substituent-vibrations both in phenoxathiin-S,S-dioxides and in the parent phenoxathiins (compounds no. 8−15).

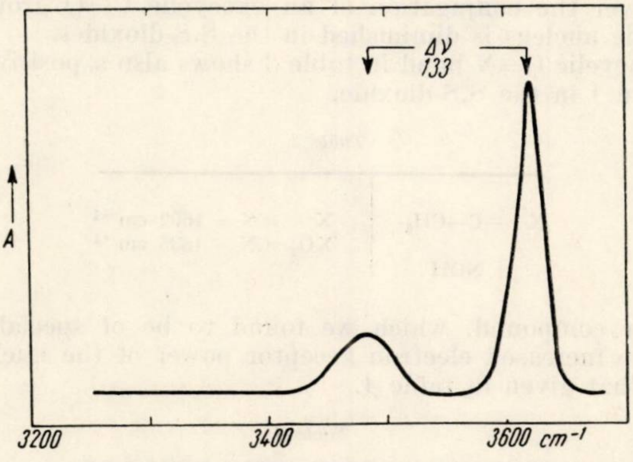


Fig. 1.—Free and bonded OH stretching bands for the system: phenol—phenoxathiin-S,S-dioxide (molar ratio 1×10^{-3} : 20×10^{-3}) in carbon tetrachloride; cell thickness 2 cm.

The $\nu_{C=O}$ frequency of an adjacent carbonyl group increases thus with 7−15 cm⁻¹ for the corresponding S, S-dioxides as shown in table 2;

Table 2

	R	X*) cm⁻¹	XO₂**) cm⁻¹	Δν cm⁻¹
$X-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R$	$-CH_3$	1678	1685	7
	$-NHNH_2$	1661	1669	8
	$-C_6H_5$	1650	1660	10
	$-OCH_3$	1714	1729	15

*) X = phenoxathiin
**) XO_2 = phenoxathiin-S,S-dioxide

this is in agreement with an increased electron acceptor ability of the heteroaromatic nucleus even at position 2 in the S,S-dioxides as compared to the parent phenoxathiins.

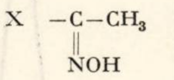
The fixation of the lone pairs of the sulphur through the two oxygen atoms, giving rise to a group with a strong − I effect, seems to be the most important feature in explaining this behaviour, as the sulphonyl group is known to be virtually insensitive to conjugation effects.[18,19] The tetrahedral structure of the SO_2 group does not allow mesomeric effects to operate upon the S-O bonds to the same extent as in the planar carbonyl group. However the conjugation of an exocyclic $C=O$ group with the heteroaromatic nucleus is diminished in the S,S-dioxides.

---

[17] A. R. Katritzky and A. P. Ambler, "Infrared Spectra" p. 161 in "Physical Methods in Heterocyclic Chemistry", vol 2. (A. R. Katritzky, editor), Academic Press, New York, 1963.

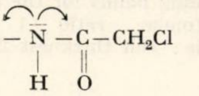
The exocyclic $C=N$ bond in table 3 shows also a positive frequency shift of 33 cm^{-1} in the S,S-dioxide.

Table 3

 $X\ -\underset{\underset{\displaystyle NOH}{\Vert}}{C}-CH_3$	$X \quad \nu CN = 1602\ cm^{-1}$ $XO_2\ \nu CN = 1635\ cm^{-1}$

Another compound, which we found to be of special interest to exemplify the increased electron acceptor power of the nucleus in S,S-dioxides, is that given in table 4.

Table 4

 $-\underset{\underset{\displaystyle H}{\vert}}{N}-\underset{\underset{\displaystyle O}{\Vert}}{C}-CH_2Cl$	$X \quad \nu CO = 1667\ cm^{-1}$ $XO_2\ \nu CO = 1718\ cm^{-1}$

The more strongly the lone pair of the nitrogen is drawn towards the ring, the less effectively can it conjugate with the carbonyl group and the higher will be the $\nu_{C=O}$ frequency. In this case the shift is quite large (49 cm^{-1}) as compared to those in table 2 and it may be assumed that the -I effect of the SO_2 group is combined with a mesomeric effect which operates in the same direction.

The higher frequencies for 2-amino-phenoxathiin-S,S-dioxide (table 5) reveal again the increased electron acceptor power of the ring

Table 5

		νNH cm^{-1}		δNH_2scissors cm^{-1}
		as	s	
$X-NH_2$	X	3428	3330	1620
	XO_2	3430	3360	1644

as it is well established for heteroaromatic amines, that the NH_2-frequencies increase with the electron withdrawing power of the ring. This shift is very pronounced for the symmetrical νNH_2 mode and the δNH_2 scissoring.

---

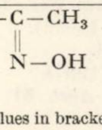
[18] D. Barnard, J. M. Fabian and H. P. Koch, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2442.
[19] L. J. Bellamy and R. L. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 863.

The vibrational modes of the heterocyclic nucleus are influenced in a similar manner as those of the substituents. The discussion of heteroaromatic rings is most conveniently based upon the ν ring stretching modes and the γ ring-CH out-of-plane bending modes. In order to analyse the above mentioned influence we have focused our attention on these two regions.

The most intense absorption about 750 cm^{-1} in all 2-substituted phenoxathiins can be easily assigned to the out-of-plane bending vibration of the four adjacent hydrogen atoms at positions 6, 7, 8 and 9. According to table 6, this band which occurs in the phenoxathiins at

Table 6

CH-out-of-plane bending- and ring stretching bands in 2-substituted phenoxathiins and phenoxathiin-S, S-dioxides (in KBr) *)

Comp. no.	Substituent −R	γ4CH cm^{-1}	γ2CH cm^{-1}	νC=C cm^{-1}					νC−S (as) cm^{-1}
				a	*b*	*c*	*d*	*e*	
1	−H	751 (758)	—	1375 (1380)	1438 (1444)	1462 (1472)	1567 (1570)	1589 (1595)	1082 (1089)
2	−F	758 (780)	820 (827)	1398 (1404)	1440 (1441)	1463 (1467)	1570 (1570)	1587 (1590)	1076 (1080)
3	−Cl	744 (761)	828 (838)	1380 (1393)	1440 (1440)	1465 (1465)	1560 (1560)	1586 (1587)	1079 (1081)
4	−Br	743 (758)	821 (833)	1381 (1390)	1442 (1442)	1465 (1465)	1560 (1560)	1590 (1590)	1088 (1091)
5	−J	757 (758)	811 (829)	1378 (1390)	1440 (1441)	1468 (1468)	1574 (1571)	1590 (1590)	1084 (1087)
6	$-CH_3$	750) (768)	817 (829)	1380 (1400)	1446 (1449)	1470 (1475)	1573 (1570)	1603 (1600)	1079 (1086)
7	$-CH_2Cl$	752 (763)	828 (831)	1402 (1413)	1442 (1446)	1470 (1470)	1569 (1569)	1595 (1598)	1084 (1088)
8	$-COCH_3$	753 (761)	829 (831)	1388 (1398)	1448 (1443)	1470 (1470)	1562 (1562)	1590 (1594)	1090 (1092)
9	$-COC_6H_5$	746 (764)	820 (841)	1395 (1411)	1443 (1445)	1473 (1473)	1563 (1563)	1596 (1597)	1077 (1081)
10	$-COOCH_3$	757 (760)	846 (846)	1389 (1405)	1443 (1448)	1473 (1475)	1561 (1560)	1595 (1601)	1078 (1083)
11	−COOH	738 (767)	834 (836)	1389 (1399)	1445 (1446)	1478 (1476)	1572 (1572)	1603 (1603)	1082 (1082)
12	$-CONHNH_2$	737 (758)	827 (848)	1389 (1401)	1443 (1447)	1474 (1474)	1575 (1567)	1605 (1603)	1084 (1084)
13	$-NH_2$	748 (768)	816 (831)	1375 (1381)	1454 (1455)	1466 (1470)	1574 (1576)	1593 (1595)	1076 (1079)
14	$-NHCOCH_2Cl$	750 (765)	810 (817)	1394 (1399)	1448 (1443)	1473 (1473)	1580 (1582)	1603 (1601)	1081 (1085)
15	 $-\underset{\underset{N-OH}{\Vert}}{C}-CH_3$	757 (767)	815 (830)	1394 (1401)	1446 (1451)	1477 (1477)	1576 (1576)	1591 (1591)	1077 (1081)

*) The values in brackets always refer to the corresponding S. S-dioxides.

737—758 cm^{-1} is always shifted in the S, S-dioxides to higher frequencies (758—780 cm^{-1}).

Another fairly strong absorption between 810—848 cm^{-1}, which is due to the same out-of-plane bending vibration of the two adjacent hydrogens in positions 3 and 4, shows again a marked shift to higher frequencies in the corresponding S,S-dioxides. Particularly in the halogen series F, Cl, Br and I, this shift increases from F to I for the γ2CH band ($\Delta\nu = 7, 10, 12$ and 18 cm^{-1} respectively) and decreases in the same order for the γ4CH band ($\Delta\nu = 21, 17, 15$ and 1 cm^{-1} respectively). With the other substituents such regularities are not found.

In the CC-stretching region all 2-substituted phenoxathiins show a number of five characteristic bands reported in table 6 as *a*, *b*, *c*, *d* and *e* bands. These bands may be broadly correlated to the corresponding modes 14, 19b, 19 a, 8b and 8a for substituted benzenes. [17]

The low frequency band at 1378—1413 cm^{-1} is slightly shifted in the S, S-dioxides towards higher frequencies and increases much in intensity. The position and intensity of the next two bands (*b* and *c*) at 1440—1477 cm^{-1}, which both are of high intensity, do not change appreciably on passing to the S,S-dioxides.

The two medium-weak bands (*d* and *e*) between 1560—1605 cm^{-1} can be found in the S, S-dioxides at nearly the same positions, noting only that the intensity of the *e* band is much enhanced in the sulphones and shows often an additional band or inflection on the high frequency side.

A medium-strong band appears also in the phenoxathiins and S,S-dioxides at 1076—1092 cm^{-1}, which probably may be associated with the asymmetric CS stretching vibration in aromatic sulphur compounds. [3] This band increases in intensity and is slightly shifted to higher frequencies for the S,S-dioxides (see table 6).

It may be stated now that the oxidation of the sulphide bridge in phenoxathiins leads, besides the appearance of specific absorptions, also to changes of other vibrational modes, which all could be well explained by the strong electron-withdrawing group at the oxidized sulphur.

EXPERIMENTAL

Synthetic *). Phenoxathiin m.p. 57—58°[20]; phenoxathiin-S,S-dioxide m.p. 147—148°[21]; 2-fluorophenoxathiin m.p. 45°[22]; 2-fluorophenoxathiin-S,S-dioxide m.p. 127—128°[22]; 2-chlorophenoxathiin m.p. 90°[23]; 2-chlorophenoxathiin-S,S-dioxide m.p. 159°[23]; 2-bromophenoxathiin m.p. 66°[20]; 2-bromophenoxathiin-S,S-dioxide m.p. 172—174°[24, 25]; 2-iodophenoxathiin m.p. 93—94°[26]; 2-iodophenoxathiin-S,S-dioxide m.p. 170—171°[24, 25]; 2-methylphenoxathiin m.p. 38–39° [23]; 2-methylphenoxathiin-S,S-dioxide m.p. 134–135° [23]; 2-chloromethylphenoxathiin m.p. 85° [27]; 2-chloromethylphenoxathiin-S,S-dioxide m.p. 121° [27]; 2-acetylphenoxathiin m.p. 117–118° [28]; 2-acetylphenoxathiin-S, S-dioxide m.p. 166–167° [29]; 2-benzoylphenoxathiin m. p. 118–119° [20, 25]; 2-benzoylphenoxathiin-S,S-dioxide m. p. 151–153° [25]; 2-carbomethoxyphenoxathiin m.p. 107° [27]; 2-carbomethoxyphenoxathiin-S, S-dioxide m.p. 161–162° [27]; 2-carboxyphenoxathiin m.p. 247–248° [27]; 2-carboxyphenoxathiin-S, S-dioxide m.p. 276–277° [29]; 2-carboxyphenoxathiin-hydrazide m.p. 209–210° [29]; 2-carboxyphenoxathiin-hydrazide-S,S-dioxide m.p. 243–244° [29]; 2-aminophenoxathiin m.p. 93–94° [28]; 2-aminophenoxathiin-S, S-dioxide m.p. 166–167° [25, 28]; 2-chloracetylaminophenoxathiin m.p. 159–160° [30]; 2-chloracetylaminophenoxathiin-S,S-dioxide m.p. 194–195° [25]; 2-acetylphenoxathiin-oxime m.p. 157–158° [28]; 2-acetylphenoxathiin-oxime-S, S-dioxide m.p. 219–220° [29].

---

*) The melting points are not corrected.

[20] C. M. Suter, J. P. McKenzie and C. E. Maxwell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 717 (1936).

[21] H. Gilman and D. L. Esmay, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2021 (1952).

[22] G. Vasiliu and O. Maior, *Anal. Univ. Buc.*, **35**, 167 (1962).

[23] C. M. Suter and F. O. Green, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 2578 (1937).

[24] S. H. Eidt, *Iowa State Coll. J. Sci.* **31**, 397 (1957); through *Chem. Abstr.* **51**, 14729 (1957).

[25] O. Maior unpublished data.

The infrared spectra were recorded with a Jena UR-10 spectrophotometer and the frequencies calibrated with a polystyrene film. The basicity measurements were performed with compensated cells, 2 cm thick.

Acknowledgments: Our thanks are due to Mrs. E. Hamburg and Mr. V. Voevod for technical assistance in recording IR-spectra and to Dr. F. Hodoşan and I. Silberg for helpful discussions.

[26] J. F. Nobis and N. W. Burske, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3034 (1954).
[27] G. Vasiliu and O. Maior, *Anal. Univ. Buc.* (in press).
[28] J. F. Nobis, H. J. Blardinelli and D. J. Blaney, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75** 3384 (1953).
[29] O. Maior, *Anal. Univ. Buc.* (in press).
[30] G. Vasiliu, O. Maior and R. Pop, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Cluj*, **1**, 265 (1963).

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 1245–1253 (1965)

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 1255–1266 (1965)

LA VARIATION DE CERTAINES PROPRIÉTÉS TEXTURALES DE L'ALUMINE EN FONCTION DE L'ADDITIF TENSIO-ACTIF UTILISÉ DANS SA PRÉPARATION

ALA NICOLESCU et MARIA GRUIA
Institut de Chimie Organique de l'Académie

Reçu le 31 mars 1965

On a préparé et caractérisé les alumines obtenues par la formation des hydroxydes à partir de solutions d'azotate d'aluminium, d'aluminate de potassium et d'isopropylate d'aluminium, ainsi qu'en présence de certains additifs tensio-actifs. Dans ce travail, on montre que la structure des hydroxydes d'aluminium est fortement influencée par la nature de la matière première utilisée, par le pH du milieu de précipitation, ainsi que par la concentration des réactifs. L'addition des substances tensio-actives, dans le milieu de formation des hydroxydes, modifie l'arrangement des micelles en agrégats ; ce fait est en étroit rapport avec la dimension différente des particules, avec leur comportement lors de la calcination et avec la formation d'une structure lacunaire spécifique. L'utilisation des substances tensio-actives crée la possibilité de préparer des alumines possédant les textures souhaitées.

L'importance particulière que présente la préparation des alumines actives, utilisées comme telles dans des réactions catalytiques, ou comme support pour divers catalyseurs, nous a fait entreprendre une série de recherches qui se réfèrent à la structure physique des particules d'alumine, et ceci, étant donné qu'il existe une étroite liaison entre l'activité et la sélectivité des catalyseurs solides d'un côté, et la structure physique et poreuse du support, ou bien de l'ensemble support—composante active, de l'autre.

La littérature chimique des 30 dernières années mentionne de nombreux résultats, relatifs à l'obtention et à la caractérisation de certaines espèces pures de gels d'hydroxyde d'aluminium, d'hydroxydes d'aluminium cristallisés[1–6] ainsi qu'à leur transformation thermique en différentes formes polymorphes de l'oxyde d'aluminium[7–14] à propriétés physiques bien déterminées.

Nous mentionnons que l'obtention d'alumines pures à texture développée a été, elle aussi, l'objet de recherches laborieuses, notamment celles de M. Prettre et collaborateurs, [15] qui sont arrivés à conclure que ces alumines s'obtiennent à partir des dérivés organiques de l'aluminium, tandis que les alumines amorphes à texture développée s'obtiennent aussi en présence des solvants organiques.

Certaines propriétés texturales de l'alumine peuvent être modifiées sous l'influence des additifs organiques dans les gels d'hydroxydes formés. Basmadjan et ses collaborateurs,[16] par exemple, étudient l'influence de l'addition de certains polymères organiques solubles dans l'eau sur la dimension et la distribution des pores. Bye et Robinson[17] étudient les processus de cristallisation des gels d'hydroxydes d'aluminium, sous l'influence de certaines substances comme l'alcool éthylique ou la glycérine, en montrant que les valeurs des surfaces spécifiques augmentent ou diminuent en fonction du temps de maturation et de la nature du solvant. Le solvant accélère ou inhibe le processus de récristallisation, d'agrégation des particules ou la rupture des agrégats.

L'analyse des travaux connus, qui se réfèrent particulièrement aux propriétés catalytiques de l'alumine, met en évidence certains facteurs que l'on doit étudier lorsqu'on s'intéresse à l'obtention d'alumines aux propriétés physiques définies et reproductibles. Ces facteurs sont :

— la nature de la matière première ; la pureté de la matière première ; la concentration et le pH des solutions ; la nature chimique du réactif de précipitation ; l'ordre d'introduction des réactifs de précipitation ; la

---

[1] E. Schlumberger, *Bull. Soc. Chim. France*, **1895**, 41.

[2] L. E. Oomes, J. H. de Boer et B. C. Lippens, Proc. Intern. Symp. *Reactivity Solids*, 4-th Amsterdam (1960), 317—20 (publ. 1961).

[3] E. Calvet, P. Boivinet, M. Noël, H. Thibon, A. Maillard et R. Tertian, *Bull. Soc. Chim. France*, **1953**, 99.

[4] D. Papée, R. Tertian et R. Biais, *Bull. Soc. Chim. France*, **1958**, 1301.

[5] G. C. Bye et J. G. Robinson, *Chem. Ind.*, **1961**, 433.

[6] P. V. Rufimski, *Kolloid. Zhur.*, **18**, 332 (1956).

[7] H. C. Stumpf, A. S. Russel, J. W. Newsame et C. M. Tucker, *Ind. Eng. Chem.*, **22**, 1398 (1950).

[8] A. Bielansky et Anna Sedzimir, Proc. Intern. Symp. *Reactivity Solids*, 4th Amsterdam (1960), 300 (publ. 1961).

[9] J. Bugosh, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1789 (1961).

[10] A. M. Rubinstein, K. I. Sloventzkaia, V. M. Akimov, N. A. Prebytkova et L. L. Kretalova, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, otdel. khim. Nauk*, **1960**, 31.

[11] Mac Iver, H. H. Tobin et R. T. Barth, *J. Catalysis*, **2**, 485 (1963).

[12] H. Thibon, J. Charrier et R. T. Tertian, *Bull. Soc. Chim. France*, **1951**, 384.

[13] J. F. Brown, D. Clarck et W. W. Elliott, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 84.

[14] A. I. Tzvetkov, E. P. Valeashihina et A. D. Lascova, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **127**, 1280 (1959).

[15] B. Imelik, M.W. Mathieu, M. Prettre et S. Teichner, *J. Chim. Phys.*, **51**, 651, (1954).

[16] D. Basmadjan, G. N. Fulford, B. I. Parsons et D. S. Montgomery, *J. Catalysis*, **1**, 547 (1962).

[17] G. C. Bye et J. G. Robinson, *Kolloid-Z.*, **198**, 53 (1964).

durée et la température de précipitation, de séchage et de calcination ; les conditions de tablettage, etc.

Nous croyons toutefois que, à côté de l'influence des facteurs mentionnés, la structure physique et les propriétés texturales des alumines actives sont détérminées surtout par les propriétés du milieu de précipitation, de formation de la microparticule de gel d'hydroxyde d'aluminium. Les conditions du milieu peuvent être déterminées ou modifiées par l'introduction, dans la solution de précipitation, de certains additifs solubles ayant une activité superficielle et une polarité moléculaire connue.

Il est intéressant aussi d'établir des corrélations entre l'activité catalytique de l'alumine et l'influence des facteurs génétiques pendant la formation des gels d'hydroxyde d'aluminium dont on prépare, ultérieurement, l'alumine possédant des propriétés catalytiques ; ce domaine est peu étudié.

Ces recherches nous permettent d'obtenir des informations plus exactes aussi en ce qui concerne la corrélation qui existe entre la structure physique et poreuse des catalyseurs et leur activité ou leur sélectivité dans des réactions caractéristiques.

Dans notre laboratoire, on a effectué des recherches relatives à ces problèmes ; dans ce travail nous présentons une série de résultats obtenus.

Nous nous rapportons aux alumines obtenues par la calcination des hydroxydes précipités à partir des solutions d'azotate d'aluminium pur, des solutions d'aluminate de potassium, ainsi que des hydroxydes formés par l'hydrolyse de l'isopropylate d'aluminium.

Nous avons étudié certaines propriétés physiques des alumines en rapport avec : la matière première, les conditions de pH, le sens d'introduction du réactif de précipitation, la concentration de la solution de sel d'aluminium, la nature chimique et la polarité de la substance tensioactive de modification, introduite dans le milieu de précipitation avant la formation du gel d'hydroxyde. Nous avons maintenu constantes : la durée de la précipitation, la durée de filtrage, la durée et la température de séchage et de calcination.

1. – LA PRÉPARATION DES ALUMINES

a). – *La préparation de l'hydroxyde d'aluminium, à partir d'une solution d'aluminate de potassium.* On dissout 6 moles KOH dans 2 l d'eau distillée. Dans la solution obtenue, que l'on agite et refroidit continuellement, on ajoute 4 moles Al métallique copeaux. Quand tout le métal a réagi, la solution d'aluminate de potassium préparée est filtrée et diluée ensuite jusqu'à l'obtention d'un volume total de 4 litres.

La précipitation de l'hydroxyde se produit en introduisant dans la solution d'aluminate de potassium, à la température ambiante et à un pH 9,5–10, 270 ml acide azotique 34 %, goutte à goutte, en agitant. Par la suite, on barbote du bioxyde de carbone environ 10 minutes, jusqu'à un pH final 8,6–8,8.

Le précipité d'hydroxyde d'aluminium obtenu est filtré à la centrifuge et lavé ensuite jusqu'à la disparition du ion NO_3^- (qu'on met en évidence par la réaction du nitrone), puis séché et calciné.

b) *La préparation de l'hydroxyde d'aluminium à partir d'une solution d'azotate d'aluminium.* Pour préparer l'hydroxyde d'aluminium à partir d'une solution d'azotate d'aluminium, nous avons utilisé deux variantes :

1) Dans la solution d'azotate d'aluminium 15 %, on a adjoint, en agitant continuellement, une solution de carbonate d'ammonium 10 %, jusqu'à un pH final de 6,6—6,8.

L'hydroxyde d'aluminium précipité est séparé par centrifugation et lavé ensuite jusqu'à la disparition de l'ion NO_3^-. Il est séché à l'étuve à 110°.

2) On a utilisé des solutions d'azotate d'aluminium, de différentes concentrations, de 6, 12 et 18 %. Contrairement à la première variante, cette fois-ci la précipitation a été faite par l'introduction de la solution d'azotate d'aluminium dans une solution de carbonate d'ammonium et d'ammoniaque (rapport 2 : 1), tout en agitant continuellement, jusqu'à un pH final de précipitation de 6,4—6,8. L'hydroxyde d'aluminium est séparé à la centrifuge, lavé jusqu'à la disparition de l'ion NO_3 et puis séché à 110°.

c) *La préparation de l'hydroxyde d'aluminium à partir de l'isopropylate d'aluminium.* L'obtention de l'hydroxyde d'aluminium à partir de l'isopropylate se produit par l'hydrolyse de ce dernier, avec de l'eau pendant environ 3 heures. Le produit est ensuite filtré et séché à 110°.

Comme additifs tensio-actifs modificateurs nous avons utilisé : l'acétone, l'alcool isopropylique, un détergent non ionogène et la carboxyméthylecellulose. Ces produits ont été adjoints dans le milieu de précipitation du gel d'hydroxyde d'aluminium, en concentrations variables (0,3—20 % par rapport à la solution initiale).

Les échantillons d'hydroxyde d'aluminium, préparés comme il a été indiqué plus haut, ont été calcinés pendant 4 heures à une température de 540°.

2. — MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

La caractérisation des hydroxydes et des oxydes d'aluminium préparés a été faite par la détermination de la densité réelle (D_r), de la densité apparente (D_a), par l'analyse de sédimentation des échantillons d'hydroxydes et d'oxydes d'aluminium, dans un milieu non aqueux (mélange d'hydrocarbures saturées) avec les constantes suivantes : $d_4^{20} = 0{,}818$ et $\eta_{20} = 0{,}0425\ p$.

La densité apparente a été déterminée à l'aide de la méthode connue, avec du mercure.

Le volume des pores (V_g) pour 1 g de produit et la porosité (θ) ont été calculés à l'aide de la relation [18] :

$$1/D_a - 1/D_r = V_g\,;\ \theta = V_g \cdot D_a.$$

Le rayon moyen des pores (r_{pores}) évalué en microns, a été calculé à l'aide de la relation :

$$r_{\text{pores}} = 2\,V_g/S_g,$$

dans laquelle S_g est la surface spécifique de l'échantillon.

Le rayon équivalent des particules, $R_{\text{équiv.}}$ a été déterminé à partir de la vitesse de sédimentation (v) des particules de la fraction majoritaire, à l'aide de la relation :

$$R_{\text{équiv.}} = k\sqrt{v}\ \text{(exprimé en microns),}$$

---

[18] A. Wheeler, Advances in Catalysis, vol. III, p. 249—327, Acad. Press, New York.

dans laquelle

$$k = \frac{3}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{\eta}{(D_r - d)g}},$$

d et η représentant la densité et la viscosité du liquide de sédimentation, D_r – la densité des particules qui sédimentent et g – l'accélération de la gravité.

La constante d'agrégation des particules (K_A) a été calculée selon la relation proposée par F.H. Garner [19] :

$$\ln \frac{VS_t - VS_e}{VS_0 - VS_e} = -K_A . t$$

dans laquelle : VS_0 représente le volume de la suspension initiale ; VS_e — le volume de sédiment à l'équilibre et VS_t — le volume de sédiment au moment t (sec), qui varie de 0 jusqu'au moment où s'établit l'équilibre. La concentration de la suspension, dans tous les cas, a été de 5,4 % du poids.

La surface spécifique (S_g) a été déterminée par la méthode d'adsorption, indiquée par Smith et Green.[20] Les résultats de la méthode concordent de manière satisfaisante avec les résultats obtenus par la méthode BET.

3. — PRÉSENTATION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS

a). — Une première série de résultats, inscrits dans le tableau 1 se réfèrent à la caractérisation des alumines du point de vue des propriétés physiques mentionnées plus haut, en rapport avec la nature de la matière première utilisée et avec la méthode de préparation des hydroxydes : la concentration de la solution, l'ordre d'introduction des réactifs.

Tableau 1

Variation des propriétés physiques des alumines, en rapport avec la nature de la matière première, la concentration et l'ordre d'introduction des réactifs

N°. échan.	Matière première	Milieu de précipitation	Densité réelle D_r	Densité apparente D_a	Rayon équivalent $R_{\text{équiv.}}$ μ	Porosité θ	Volume des pores V_g ml/g	Surface spécifique S_g m²/g	Rayon des pores r_{pores} μ
18	Azotate d'aluminium, sol. 6 %	alcal.	3,65	0,66	22,7	0,82	1,242	247	1,00
19	Azotate d'aluminium, sol. 12 %	,,	3,92	0,87	18,6	0,78	0,894	213,7	0,84
20	Azotate d'aluminium, sol. 18 %	,,	3,70	0,68	23,6	0,81	1,200	246,1	0,97
2	Azotate d'aluminium, sol. 15 %	acide	3,52	1,60	122,2	0,54	0,341	180,0	0,37
24	Isopropylate d'aluminium	neutre	2,90	1,12	31,3	0,61	0,547	188,6	0,58
P	Aluminate de potassium	alcal.	3,18	1,07	21,8	0,66	0,620	191,6	0,64

---

[19] F. H. Garner, C. W. Nutt et M. F. Mohsadi, *J. Inst. Petroleum*, **39**, 676 (1953).

[20] D. Smith et H. Green, *Ind. Eng. Chem.*, Anal. Ed. **14**, 382 (1942).

Les alumines calcinées, obtenues à partir de solutions d'azotate d'aluminium (échantillons 18, 19, 20) présentent, en fonction de la concentration de la solution, certaines variations caractéristiques des densités et du rayon équivalent des particules de la fraction majoritaire. Ces variations ne sont pas linéaires ; elles présentent un maximum des densités réelles et apparentes et un minimum du rayon équivalent des particules, ainsi que de la surface spécifique, pour l'alumine obtenue à partir de la solution à concentration 12% azotate d'aluminium (échantillon 19).

La grandeur des particules ou la dispersion des agrégats primaires est beaucoup influencée par l'ordre d'introduction du réactif de précipitation. Tel est le cas de l'échantillon 2 obtenu à la suite de l'adjonction du réactif de précipitation dans la solution d'azotate d'aluminium (milieu acide, $pH_m = 4$), dans laquelle se forment de grands agrégats, dont la dimension est caractérisée par $R_{\text{équiv.}} = 122{,}2\ \mu$, par rapport aux échantillons 18,19 et 20, obtenus à la suite de l'adjonction de la solution d'azotate au réactif de précipitation (milieu alcalin, $pH_m = 8-8{,}5$) ; la dimension des particules de la fraction majoritaire ayant cette fois-ci des valeurs beaucoup plus petites ($R_{\text{équiv.}} \approx 18-23\ \mu$), on obtient des dispersions fines.

La nature chimique de la matière première utilisée pour la préparation des alumines se reflète nécessairement sur toutes leurs caractéristiques physiques. Nous remarquons que l'agrégation primaire en de plus grandes particules est favorisée par le milieu acide de précipitation. L'ordre dans lequel la dimension des particules décroît est le suivant : acide > neutre > alcalin.

Le volume des pores (V_g), ainsi que la porosité (θ) varient suivant la concentration du réactif, mais ils sont beaucoup influencés par le pH du milieu de précipitation ; ils décroissent notamment en milieu acide, en formant des pores de petites dimensions.

La nature de la matière première a un rôle décisif sur le volume des pores. Les alumines obtenues à partir de l'azotate d'aluminium en milieu alcalin possèdent des valeurs maxima du volume des pores ; par contre à partir de l'aluminate on obtient des alumines ayant un volume des pores beaucoup plus petit, et à partir de l'isopropylate d'aluminium, on obtient des alumines au volume des pores le plus petit.

La surface spécifique varie dans un même sens que le volume des pores : azotate (milieu alcalin) > aluminate > isopropylate > azotate (milieu acide).

Les courbes d'adsorption des vapeurs d'eau pour les alumines sont caractéristiques au type d'adsorption 1. Comme exemple, dans la figure 1, on a représenté les courbes d'adsorption des échantillons d'alumine obtenus à partir des trois matières premières dont il a été question plus haut.

b) — Une deuxième série de résultats se réfère à l'influence des additifs tensio-actifs dans la solution de précipitation, sur les caractéristiques texturales des hydroxydes et des oxydes d'aluminium obtenus.

Nous considérons que, lors de la précipitation dans des solutions d'azotate d'aluminium, d'aluminate de potassium, ou lors de l'hydrolyse de l'isopropylate d'aluminium, se forment des micelles d'hydroxyde d'aluminium à couche ionique, avec un degré différent d'ionisation, en fonction de la nature de la matière première, du pH de la solution et de la concentration. La réunion de plusieurs micelles donne des agrégats primaires qui forment la particule d'hydroxyde d'aluminium.

Par l'introduction de substances tensio-actives dans le milieu de précipitation, ces dernières s'adsorbent sur la surface des micelles, en modifiant leur ionisation. En conséquence, l'agrégation des micelles, ainsi que leur évolution, ayant lieu d'une autre manière, tout l'agrégat subira des modifications ; les propriétés directement rattachées à la surface des alumines en seront particulièrement influencées. Les résultats obtenus confirment ces considérations : les résultats insérés dans les tableaux 2, 3 et 4, ainsi que dans la figure 2, en témoignent.

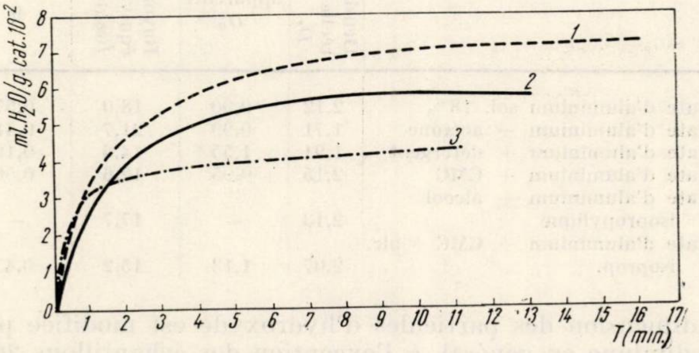


Fig. 1. — Les courbes d'adsorption pour les alumines obtenues à partir de l'azotate d'aluminium, l'isopropylate d'aluminium et l'aluminate de potassium :

Courbe 1. – échantillon 20 – Al_2O_3 obtenue de l'azotate d'aluminium;
Courbe 2. – échantillon 24 – Al_2O_3 obtenue de l'isopropylate d'aluminium;
Courbe 3. – échantillon P – Al_2O_3 obtenue de l'aluminate de potassium.

Dans le tableau 2, on a inscrit les caractéristiques des produits obtenus par la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium, à partir de la solution d'azotate d'aluminium ayant une concentration de 18% et en présence d'additifs dans le milieu de précipitation, tels que : acétone, détergent non ionogène, carboxyméthylecellulose (CMC) et alcool isopropylique.

En général, on remarque un amoindrissement des particules ($R_{\text{équiv.}}$) ; seul l'additif acétone agrandit la particule d'hydroxyde. Le volume des pores décroît, surtout en présence de l'additif détergent (échantillon 22, tab. 2). De même, la densité réelle des échantillons diminue sensiblement dans le cas des épreuves à l'acétone (21) et au détergent (22).

Il est intéressant d'examiner la variation des propriétés des échantillons d'alumines, obtenus par la calcination des hydroxydes à 540°, pendant 4 heures.

La densité réelle des échantillons calcinés s'accroît à cause de l'élimination de l'eau et de la restructuration de la particule, tandis que la densité apparente diminue, comme une conséquence de la formation d'une structure lacunaire.

Tableau

Caractérisation des produits obtenus par la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium, en

Nº échant.	Matière première	échantillons non calcinés				
		Densité réelle D_r	Densité apparente D_a	Rayon équivalent $R_{\text{équiv.}}$ μ	Porosité θ	Volume des pores V_g ml/g
20	Azotate d'aluminium sol. 18 %	2,12	0,90	18,0	0,57	0,640
21	Azotate d'aluminium + acétone	1,71	0,99	21,7	0,41	0,417
22	Azotate d'aluminium + détergent	1,91	1,55	14,6	0,19	0,122
23	Azotate d'aluminium + CMC	2,15	0,95	12,6	0,56	0,578
35	Azotate d'aluminium + alcool isopropylique	2,13	—	17,7	—	—
36	Azotate d'aluminium + CMC + alc. isoprop.	2,07	1,13	15,2	0,45	0,401

La dimension des particules d'hydroxyde est modifiée par calcination, elle diminue en général, à l'exception des échantillons 20 et 22, où l'on remarque un accroissement sensible du rayon équivalent des particules. Ce fait peut être expliqué soit par un nouvel arrangement de la structure des particules, par l'agglomération de plusieurs unités, soit par l'agrégation plus accentuée des particules dans le milieu de sédimentation.

On remarque également que, par l'introduction des substances tensioactives dans le milieu de précipitation, dans le système à azotate d'aluminium, le volume des pores et la surface spécifique des alumines s'accroissent, à l'exception de l'additif détergent non ionogène, qui ne produit pas de modifications essentielles.

Dans le tableau 3, on a inscrit les résultats qui reflètent l'influence des additifs tensio-actifs introduits dans le milieu de formation du hydroxyde d'aluminium, obtenu par l'hydrolyse de l'isopropylate d'aluminium.

La densité réelle des hydroxydes varie assez peu, ayant des valeurs qui correspondent au trihydrate d'aluminium, la bayerite. C'est d'ail-

Tableau

Caractérisation des produits obtenus par l'hydrolyse de l'isopropylate

Nº écahnt.	Matière première	échantillons non calcinés				
		Densité réelle D_r	Densité apparente D_a	Rayon équivalent $R_{\text{équiv.}}$ μ	Porosité θ	Volume des pores V_g ml/g
24	Isopropylate d'aluminium	2,38	1,20	154,7	0,50	0,413
25	Isopropylate d'aluminium + acétone	2,78	0,99	80,9	0,64	0,642
26	Isopropylate d'aluminium + détergent	2,68	1,42	84,3	0,46	0,331
27	Isopropylate d'aluminium + CMC	2,66	1,51	81,3	0,43	0,287

2

milieu alcalin, à partir de solutions d'azotate d'aluminium en présence des additifs tensio-actifs

échantillons calcinés						
Densité réelle D_r	Densité apparente D_a	Rayon équivalent $R_{\text{équiv.}}$ μ	Porosité θ	Volume des pores V_g ml/g	Surface spécifique S_g m^2/g	Rayon des pores r_{pores} μ
3,70	0,68	23,6	0,81	1,200	246,1	0,97
3,32	0,62	16,7	0,81	1,311	255,3	1,02
3,36	0,80	35,1	0,76	0,953	245,2	0,78
3,74	0,70	10,9	0,81	1,161	220,5	1,05
3,15	0,60	12,3	0,81	1,349	330,7	0,81
3,30	0,55	10,8	0,83	1,515	408,7	0,74

leurs un fait connu — la littérature en parle — que, par l'hydrolyse des dérivés organiques de l'aluminium, on obtient la bayerite.

La dimension des particules d'hydroxyde d'aluminium est sensiblement affectée par les additifs tensio-actifs utilisés, qui diminuent le $R_{\text{équiv.}}$ des particules (échantillons 25, 26 et 27 — hydroxydes). La structure lacunaire (V_g) est favorisée dans ce système seulement par la présence de l'acétone, les autres additifs ayant une influence négative de ce point de vue.

La calcination des hydroxydes d'aluminium de cette série a comme effet l'amoindrissement des particules chez tous les échantillons ; ce fait s'explique par la rupture des particules primaires d'hydroxyde, par l'élimination de l'eau de constitution ainsi que des restes isopropyliques, et non point par la formation de la structure lacunaire, qui, pratiquement, ne change pas. L'additif carboxyméthylecellulose seul (échantillon 27) constitue une exception. La densité apparente, ainsi que le volume des pores, restent pratiquement constants ; la surface spécifique varie insensiblement. Le rayon moyen des pores est plus petit que dans le système à azotate d'aluminium.

3

d'aluminium, en présence des additifs tensio-actifs, dans le milieu d'hydrolyse (neutre)

échantillons calcinés						
Densité réelle D_r	Densité apparente D_a	Rayon équivalent $R_{\text{équiv.}}$ μ	Porosité θ	Volume des pores V_g ml/g	Surface spécifique S_g m^2/g	Rayon des pores r_{pores} μ
2,90	1,12	31,3	0,61	0,547	188,6	0,58
3,24	1,21	25,0	0,63	0,518	215,9	0,47
3,17	1,15	28,3	0,64	0,554	200,7	0,55
3,05	0,89	32,3	0,71	0,796	—	—

Dans le tableau 4 on a inscrit les caractéristiques des hydroxydes d'aluminium obtenus par la précipitation de l'aluminate de potassium (milieu alcalin) en présence des additifs tensio-actifs, ainsi que des alumines obtenues par la calcination des hydroxydes respectifs.

Tableau

Caractérisation des produits obtenus par la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium, en milieu

Nº échant.	Matière première	échantillons non calcinés				
		Densité réelle D_r	Densité apparente D_a	Rayon équivalent $R_{équiv.}$ μ	Porosité θ	Volume des pores V_g ml/g
P	Aluminate de potassium	2,42	—	26,5	—	—
32	Aluminate de potassium + acétone	2,40	1,84	88,8	0,23	0,127
33	Aluminate de potassium + alcool isopropylique	2,44	1,60	86,0	0,35	0,216
34	Aluminate de potassium + CMC	2,42	1,56	28,2	0,36	0,228

On constate que la densité réelle des hydroxydes varie autour de 2,40, ce qui correspond à la densité de la hydrargyllite. La littérature montre que, par la précipitation des solutions d'aluminate, on obtient l'hydrargyllite. Cela veut dire que la structure minéralogique de l'hydroxyde d'aluminium, influencée surtout par la nature de la matière première et par le pH du milieu de précipitation, n'est pas altérée par les additifs que nous avons utilisés. Ces additifs tensio-actifs influencent la dimension et la texture des particules.

Dans cette série, on remarque un accroissement des particules, lorsqu'on utilise comme additifs l'acétone et l'alcool isopropylique, qui favorisent l'agrégation des micelles : on obtient, de la sorte, des particules plus grandes. L'additif carboxyméthylecellulose n'influence pas l'agrégation des micelles.

Lors de la calcination des hydroxydes obtenus de cette manière, on remarque un petit accroissement de la densité réelle des échantillons, ce qui prouve que la résistance mécanique des particules demeure suffisamment réduite. La dimension des particules diminue considérablement quand l'hydroxyde passe à l'oxyde, surtout pour les échantillons préparés en présence de l'additif acétone et alcool isopropylique.

Par la calcination des échantillons, la structure lacunaire se développe modérément, à l'exception de l'additif CMC, qui développe sensiblement aussi la surface spécifique de l'alumine. Les additifs acétone et alcool isopropylique tout spécialement diminuent la surface spécifique.

Les résultats exposés démontrent que l'analyse de sédimentation, exprimée, dans notre cas, par la dimension des particules primaires ($R_{\text{équiv.}}$), reflète les influences que subit l'alumine au cours de sa genèse. Il s'agit donc d'une grandeur, qui doit être mentionnée — selon notre avis — dans la caractérisation des alumines actives.

L'expression de la sédimentation par la constante d'agrégation (K_A), en fonction du temps de sédimentation, reflète encore mieux les caractéristiques mentionnées. Nos données expérimentales s'inscrivent ainsi dans des diagrammes spécifiques de différents types, représentées dans la figure 2.

4

alcalin, à partir de solutions d'aluminate de potassium, en présence des additifs tensio-actifs

échantillons calcinés						
Densité réelle D_r	Densité apparente D_a	Rayon équivalent $R_{\text{équiv.}}$ μ	Porosité θ	Volume des pores V_g ml/g	Surface spécifique S_g m²/g	Rayon des pores r_{pores} μ
3,18	1,07	21,8	0,66	0,620	191,6	0,64
2,90	1,00	32,3	0,65	0,655	182,8	0,72
2,42	1,00	36,0	0,58	0,587	160,5	0,67
2,86	0,70	23,7	0,82	1,079	277,0	0,77

La courbe 1 de la figure 2 est caractéristique pour les matériaux qui ne subissent pas d'agrégation pendant la sédimentation, K_A demeurant

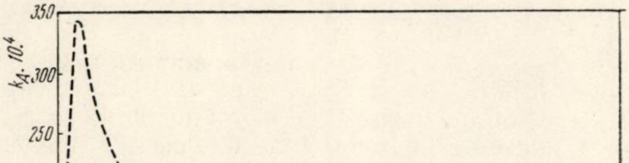


Fig. 2. — Variation de la constante d'agrégation K_A en fonction de la durée de sédimentation.

Courbe 1. – échantillon 23 – Al_2O_3 obtenue de l'azotate d'aluminium + CMC;
Courbe 2. – échantillon 21 – Al_2O_3 obtenue de l'azotate d'aluminium + acétone;
Courbe 3. – échantillon 22 – Al_2O_3 obtenue de l'azotate d'aluminium + détergent.

presque constant. La courbe 2 présente un maximum élargi déplacé vers le centre, tandis que la courbe 3 présente un maximum aigu au commencement de la sédimentation, ce qui démontre que, dans les deux cas, l'agrégation des particules a eu lieu pendant la sédimentation. Mais ces trois types de courbes correspondent aussi à des produits aux pores de dimensions différentes ; elles reflètent aussi, fort probablement, la différence qui existe dans la forme des pores.

Les résultats obtenus montrent que l'analyse de sédimentation permet de caractériser les alumines de même que les hydroxydes dont elles proviennent. Le rayon équivalent des particules de la fraction majoritaire peut être considéré comme une caractéristique pratique des alumines actives dans les réactions catalytiques.

L'ensemble des résultats obtenus par l'analyse de sédimentation dont nous n'avons mentionné ci-dessus que quelques résultats, forme l'objet d'une note ultérieure.

Nous remercions M. le professeur I. V. Nicolescu, chef de la Section de Catalyse organique de l'Institut de Chimie Organique près l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, pour les consultations et l'aide qu'il nous a accordées.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 1267 – 1270 (1965)

SPEKTROPHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG DES GALLIUMS ALS TETRACHLORGALLAT DES ASTRAZONBLAUS B

CORIOLAN DRĂGULESCU und POLIXENIA COSTINESCU

Aus der Technischen Hochschule „Gheorghe Gheorghiu-Dej", Bukarest und dem Institut für Erdöl, Erdgas und Geologie, Bukarest

Eingegangen am 29. März 1965

Es wurde der Galliumgehalt aus Erzen, Konzentraten, Unterprodukten der Zinkindustrie und Kohleaschen mit Astrazonblau B, einem basischen Farbstoff aus der Klasse des Diamino-triphenylmethans bestimmt. In 6 n salzsaurem Medium bildet das Kation dieses Farbstoffes mit dem Komplexanion $[GaCl_4]^-$ eine Verbindung, die mit Chlorbenzol-Tetrachlorkohlenstoff-Gemisch ausgezogen werden kann. Die Intensität der blauen Farbe des Chlorgallats des Astrazonblaus B steigt mit dem Galliumgehalt an.

Die Galliumbestimmung mit basischen Farbstoffen aus der Klasse des Diamino-triphenylmethans ist von praktischem Interesse. In salzsaurem Medium bilden diese Farbstoffe mit dem Komplexanion $[GaCl_4]^-$ Verbindungen, die mit organischen Lösungsmitteln ausgezogen werden.[1]

An Hand der durchgeführten Versuche[2] wurden die Arbeitsvorschriften zur Galliumbestimmung mit Astrazonblau B in Erzen, Konzentraten, Unterprodukten der Zinkindustrie und Kohleaschen festgesetzt.

Das Gallium wurde in aufgeschlossenen Proben bestimmt, sowohl nach vorhergehender Trennung von den anderen Ionen durch Extrahieren mit Äthyläther (Methode A) als auch direkt, in Anwesenheit fremder Ionen (Methode B).

VERSUCHSTEIL

Apparatur: Die Messung der Extinktion der in Chlorbenzol-Tetrachlorkohlenstoff-Gemisch ausgezogenen farbigen Verbindung wurde mit dem Spektrophotometer Jobin-Yvon in Glasküvetten mit Schichtdicke von 1 cm durchgeführt.

[1] C. Drăgulescu und Polixenia Costinescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 67 (1965).

[2] V. Armeanu und Polixenia Costinescu, Festschrift Raluca Ripan, Bukarest, 1966 (unter Druck).

Reagenzmittel:

1. Gallium-Vergleichslösung, hergestellt durch Lösen des Metalls in 6 n-Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd (auf dem Wasserbad) und Verdünnung mit 6 n-Salzsäure.
2. Mit Salzsäure gesättigter Äthyläther 1 : 1 ; der Äthyläther wurde zuerst von Eisenoxyden befreit,[3] hierauf mit Salzsäure 1 : 1 geschüttelt, die Natriumsulfit zur Stabilisierung enthielt.
3. 6 n Salzsäure und mit Äthyläther gesättigte 6 n Salzsäure.
4. Metallisches Cadium in Schwammform.
5. Frisch bereitete 20%ige Titanochlorid-Lösung.
6. 2%ige Astrazonblau B-Lösung in 6 n Salzsäure.
7. Monochlorbenzol-Tetrachlorkohlenstoff (4 : 1).

ARBEITSVERFAHREN

Methode A : umfaßt im Analysenvorgang vier Arbeitsphasen.

1 — Aufschließen der zu analysierenden Probe ;
2 — Trennung des Galliums von den störenden Elementen ;
3 — Bildung des Tetrachlorgallats des Astrazonblaus B ;
und 4 — Messen der Farbenintensität.

1 — Diese Proben werden je nach ihrer Art in Lösung gebracht und zwar : die Bauxite und Nephelin-Sienite werden wegen ihres hohen Kieselsäuregehalts mit Fluorsäure und Schwefelsäure und dann mit Kaliumpersulfat versetzt ; die zinksulfidhaltigen Erze und die Unterprodukte der Zinkindustrie werden durch wiederholte Einwirkung der Salz- und Salpetersäure gelöst, die Kohleaschen werden durch alkalisch-oxydierendes Aufschlußverfahren als Alkalikarbonat und Nitratschmelze zersetzt.

0,25—1 g Substanz wird aufgeschlossen und mit 6 n Salzsäure im Meßkolben auf 25 oder 50 ml aufgefüllt.

2 — Für die Galliumtrennung wendet man Äthylätherextraktion an.[1,4-7] Die Trennung des Galliums von anderen Elementen geschieht nach vorheriger Zementierung der Schwermetalle mit metallischem Cadium und ihrer Reduzierung mit frischreduziertem Titanochlorid, das durch eine mit Cadiumschwamm gefüllte Säule geleitet wurde (die Farbe muß violett sein).

Das Ausziehen des Galliumchlorids aus 6 n salzsaurer Lösung gestattet die Trennung des Galliums von vielen störenden Elementen in kürzerer Zeit und ist gleichzeitig auch selektiver ; das Volumen der wäßrigen Phase muß konstant erhalten werden.

3 — Der Gallium enthaltende Rückstand wird mit 2,5 ml Salzsäure 1 : 1 aus dem Becher genommen, in einen etwa 25 ml fassenden Tropftrichter übergeführt, der Becher mit noch 2 ml HCl 1 :1 nachgespült, 0,5 ml von der Astrazonblau B-Lösung hinzugegeben, der Trichter gut durchgeschüttelt, 5 ml Chlorbenzol-Tetrachlorkohlenstoff (4 : 1) zugeschüttet, mechanisch

---

[3] H. Onisli und E. B. Sandell, *Analyt. Chim. Acta*, **13**, 159 (1958).

[4] E. M. Swift, *J. Amer. Chem. Soc.*, **46**, 2378 (1924).

[5] I. Wada und R. Islii, *Sei Papers Inst. Tokyo*, **34**, 787 (1937—1938) ; E. B. Sandell, „Colorimetric Determinations of traces of metals", Ed. Interscience publishers, Inc., New York, 1959, S. 471.

[6] W. Kusnetsow, *Analele Româno-Sovietice*, **2**, 16 (1955).

[7] V. Vdorenko, *Zhur. neorg. Khim.*, **1**, 154 (1958).

Tabelle 1

Bestimmung des Galliums in organischen Stoffen, Reproduzierbarkeit der Bestimmung

Lfd. Nr.	Probe	Menge	in den Proben bestimmtes Gallium								
			mit Oxin			mit Astrazonblau B					
						A			B		
		g	Einzelbestimmungen ⁰/₀₀	Durchschnitt der Bestimmungen ⁰/₀₀	Relativer Fehler im Vergleich zum Durchschnitt %	Einzelbestimmungen ⁰/₀₀	Durchschnitt der Bestimmungen ⁰/₀₀	Relativer Fehler im Vergleich zum Durchschnitt %	Einzelbestimmungen ⁰/₀₀	Durchschnitt der Bestimmungen ⁰/₀₀	Relativer Fehler im Vergleich zum Durchschnitt %
1	Bauxit	0,2606	54,90	55,90	−1,78	55,20	55,74	−0,96	58,00	57,28	+1,25
		0,2900	55,80		−0,17	54,90		−1,50	57,80		+0,90
		0,3005	56,10		+0,25	56,80		+1,90	57,70		+4,30
		0,2720	57,00		+1,96	57,10		+2,43	54,60		−3,84
		0,3053	55,70		−0,35	54,40		−1,86	56,30		−1,77
2	Bauxit	0,2835	71,90	69,75	+3,08	68,40	69,40	−1,44	70,10	68,55	+2,20
		0,2686	69,20		−0,78	70,70		+1,87	69,90		+1,09
		0,3260	70,50		+1,10	70,10		+1,00	67,80		−1,00
		0,2912	67,40		−3,36	68,40		−1,43	67,20		−1,97
3	Bauxit	0,3037	24,20	23,60	+2,91	24,10	23,50	+2,55	25,40	25,00	+1,20
		0,2620	23,00			22,90			25,60		
4	nephelinisches Sienit	0,2744	29,60	29,75	±0,50	29,40	28,35	±3,70	30,40	30,05	±1,13
		0,2689	29,90			27,30			29,70		
5	nephelinisches Sienit	0.2672	26,80	26,80	—	27,30	27,30	—	26,00	26,00	—
6	Zinkhaltiges Konzentrat	0,5010	2,00	1,95	±2,56	1,80	1,75	±2,85	2,20	2,10	±4,76
		0,5158	1,90			1,70			2,00		
7	Zinkhaltiges Konzentrat	0,5038	1,90	1,95	±2,56	2,00	1,90	±4,31	2,10	2,00	±5,00
		0,4922	2,00			1,80			1,90		
8	Zinkhaltiges Konzentrat	0,4988	1,90	1,85	±2,70	1,80	1,90	±5,26	1,90	2,10	±9,52
		0,5021	1,80			2,00			2,30		
9	Zinkhaltiges Konzentrat	0,4968	1,10	1,10	—	1,20	1,20	—	0,9	0,9	—
10	Zinkhaltige Schlacke	0,5650	14,20	14,27	−0,49	14,40	13,97	+3,07	13,60	14,95	−9,03
		0,4874	13,50		−5,25	13,60		−2,64	15,30		+2,34
		0,6324	14,30		+0,21	14,20		+1,64	16,00		+7,02
		0,5875	15,10		−5,80	13,70		−1,93	14,90		−0,33
11	Filterstaub Weltz	0,5015	1,70	1,70	0,00	1,60	1,70	+5,76	2,00	1,95	+5,12
		0,6050	1,70			1,80			1,90		
12	Flüchtiger Filterstaub	0,5017	1,50	1,55	±3,22	1,50	1,45	±3,44	1,80	1,70	±5,87
		0,5963	1,60			1,40			1,60		
13	Filterstaub Weltz	0,8745	1,50	1,50	—	1,60	1,60	—	1,30	1,30	—
14	Filterstaub Weltz	0,8745	1,50	1,50	—	1,60	1,60	—	1,30	1,30	—
15	Kühlstaub	0,5014	1,50	1,55	+3,20	1,40	1,55	±9,67	1,70	1,85	±8,10
		0,4800	1,60			1,70			2,00		
16	Weltz-Oxyde II. Güte	0,4995	7,20	6,76	+6,50	6,90	6,90	0,00	6,30	6,43	−2,02
		0,5411	6,40		−5,22	7,10		+1,44	6,90		+7,32
		0,5020	6,70		−0,88	6,70		−2,89	6,10		−5,13
17	Gerösteter Zinkstaub	0,5018	4,00	3,95	±1,26	3,80	3,90	±2,56	4,20	4,10	±2,43
		0,6346	3,90			4,00			4,00		
18	Klinker Weltz	0,6872	0,90	0,95	±5,26	0,90	0,85	±5,88	1,30	1,20	±8,33
		1,0003	1,00			0,80			1,10		
19	Weltz-Klinker	0,9145	4,30	4,15	±3,63	4,20	4,05	±3,67	4,70	4,45	±5,59
		0,5078	4,00			3,90			4,20		
20	Kohleasche	0,2602	59,10	58,45	±0,58	60,20	59,25	±1,60	61,8	60,25	±2,57
		0,1974	59,80			58,30			58,7		

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

5 Minuten lang geschüttelt und 10 Minuten stehen gelassen, damit sich die beiden Phasen voneinander trennen.

4 – Die organische Phase wird in eine Kolorimeterküvette mit Schichtdicke 1 cm gebracht, nachdem sie vorerst filtriert wurde, um die eventuellen Tropfen der wäßrigen Phase auszuschließen. Die Farbenintensität wird mit dem Spektralphotometer, bei Wellenlänge[2] $\lambda = 620$ mμ gemessen.

Der Galliumgehalt aus mehreren Proben (Tabelle 1 und 2) wird mit der Eichungskurve berechnet, die nach einer Blindprobe mit bekannten Galliummengen zwischen 1 : 15 μg eingezeichnet wurde.

Methode B : umfaßt nur drei Vorgänge.

1 – Aufschluß der Probe ; 2 – Bilden und Ausziehen des Chlorgallats des Astrazonblaus und 3 – Messen der Farbenintensität der Verbindung in Chlorbenzol-Tetrachlorkohlenstoff.

Die zu analysierende Probe wird im Meßkolben in Lösung gebracht, auf 25–50 ml aufgefüllt.

4 ml der Lösung werden in einen mit HCl 1 : 1 ausgewaschenen Tropftrichter gebracht, 0,5 ml Titanochlorid hinzugegeben, gut durchgeschüttelt, mit 0,5 ml Astrazonblau versetzt ; nach dem gut geschüttelt wurde, zieht man die Verbindung mit 5 ml Chlorbenzol-Tetrachlorkohlenstoff (4 : 1) aus. Die Farbenintensität wird bei Wellenlänge $\lambda = 620$ mμ gemessen. Die Galliummenge wird aus der Eichungskurve bestimmt, die vorher mit einer Blindprobe eingezeichnet wurde (Tabellen 1 und 2).

Die Ergebnisse sind ebenso genau wie die durch das Verfahren A erhaltenen. Da dieses Verfahren viel rascher ausgeführt werden kann, eignet es sich zu Serienanalysen.

Tabelle 2

Genauigkeit der spektrophotometrischen Bestimmung des Galliums mit Astrazonblau B

Lfd. Nr.	Probe	Bestimmung des Galliums mit Oxin ‰	Bestimmung des Galliums mit Astrazonblau B Verfahren A ‰	Relativer Fehler %	Bestimmung des Galliums mit Astrazonblau B Verfahren B ‰	Relativer Fehler %	Gallium in der Probe Durchschnittsgehalt ‰
1	Bauxit	55,90	55,74	– 0,14	52,28	+ 1,21	56,30
2	Bauxit	69,75	69,40	– 0,21	68,55	– 0,86	69,23
3	Bauxit	23,60	23,50	– 0,42	25,00	+ 2,87	24,03
4	nephelisches Sienit	29,75	28,35	– 2,40	30,35	+ 0,50	29,48
5	nephelisches Sienit	26,80	27,30	+ 0,92	26,00	– 1,51	26,70
6	Zinkhaltiges Konzentrat	1,95	1,75	– 5,55	2,10	+ 3,70	1,93
7	Zinkhaltiges Konzentrat	1,95	1,90	– 1,29	2,00	+ 1,26	1,95
8	Zinkhaltiges Konzentrat	1,85	1,90	+ 1,33	2,10	+ 6,32	1,93
9	Zinkhaltiges Konzentrat	1,10	1,20	+ 4,26	0,90	–10,00	1,06
10	Zinkhaltige Schlacke	14,27	13,97	– 1,06	14,95	+ 2,32	14,39
11	Filterstaub Weltz	1,70	1,70	0,00	1,95	+ 6,90	1,78
12	Flüchtiger Filterstaub	1,55	1,45	– 3,33	1,70	+ 4,61	1,56
13	Filterstaub Weltz	1,50	1,60	+ 3,22	1,30	– 7,14	1,46
14	Filterstaub Weltz	1,55	1,60	+ 1,58	1,85	+ 8,38	1,66
15	Kühlstaub	1,55	1,55	0,00	1,85	+ 8,82	1,65
16	Weltz-Oxyde II. Güte	6,76	6,90	+ 1,02	6,43	– 2,42	6,06
17	Gerösteter Zinkstaub	3,95	3,90	– 1,27	4,20	+ 1,88	4,01
18	Weltz-Klinker	0,95	0,85	– 5,55	1,20	+ 1,63	1,00
19	Weltz-Klinker	4,15	4,03	– 2,43	4,45	+ 3,48	4,16
20	Kohleasche	59,45	59,25	– 0,58	60,25	+ 0,66	59,65

Einfluß fremder Ionen auf die Galliumbestimmung. Da sich das Gallium in den Erzen und Konzentraten in Begleitung vieler anderer Elemente befindet, wurde deren Einfluß auf seine Bestimmung der Reihe nach untersucht.

Für jede Bestimmung benützte man 5 μg Gallium zu dem man 100–10 000 mal mehr fremde Elemente hinzufügte. Die Galliummenge wurde an Hand der Eichungskurve bestimmt.

In Anwesenheit der fremden untersuchten Ionen liegen die Abweichungen der bestimmten Werte zwischen –0,35 in Anwesenheit des Antimons und +0,45 in Anwesenheit des Molybdäns, die im Vergleich zum Gallium in 1000facher Menge vorhanden waren; diese Abweichungen führen zu relativen Fehlern, die zwischen –7 % und +9 % liegen.

Bestimmungsversuche auf natürlichen Proben mit Galliumzusatz. Um die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Methode B zu bestätigen wurden Versuche auf Weltz-Oxyden durchgeführt, die 0,00073 % Gallium enthalten.

Zu verschiedenen Mengen von Weltz-Oxyden, die in den Werken von Copşa Mică beim Verarbeiten der Zinkerze erhalten wurden, gab man 5–10 μg Gallium in 6 n Salzsäure hinzu und erhielt annehmbare Fehler (Tabelle 3).

Tabelle 3

Lfd. Nr.	Weltz-Oxyde g	Galliumgehalt in der Probe μg	zur Probe hinzugefügtes Gallium μg	Gesamt-Galliumgehalt in der Probe μg	in der Probe gefundenes Gallium μg	Differenz zwischen dem Gesamtgallium und dem gefundenen Gallium μg	Relativer Fehler %
1	0,5068	3,70	3	6,70	6,30	–0,40	–5,97
2	0,6576	4,80	5	9,80	9,90	+0,10	+1,02
3	0,5617	4,10	4	8,10	8,70	+0,60	+7,40
4	0,4795	3,50	6	9,50	10,00	+0,50	+5,26
5	0,7398	5,40	7	12,40	12,00	–0,40	–3,22
6	0,7946	5,80	8	13,80	14,40	+0,60	+4,34

Um die Ergebnisse zu vergleichen, bestimmte man das Gallium aus 20 Proben, mit Oxin nach dem Sandell-Verfahren[5] (Tabelle 1).

Die Ergebnisse, die nach dem Verfahren A als auch diejenigen, die nach dem Verfahren B erhalten wurden, sind reproduzierbar; die Bestimmungsgenauigkeit, die aus Tabelle 2 zu entnehmen ist, bezieht sich auf das Verfahren mit Oxin.

Die Bestimmung des Galliums mit Astrazonblau B ist ein Schnellverfahren, besonders die Variante ohne vorhergehendem Auszug des Galliumchlorids, und kann zur Schnellbestimmung dieses Elements in Erzen, Konzentraten und Kohleaschen dienen.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 1271–1276 (1965)

SPEKTROPHOTOMETRISCHES STUDIUM DER VERBINDUNG DES GALLIUMS MIT KRISTALLVIOLETT

VIRGIL ARMEANU und POLIXENIA COSTINESCU

Aus dem Institut für Wirtschaftswissenschaften W. I. Lenin* und dem Institut für Erdöl, Erdgas und Geologie**

Eingegangen am 31. März 1965

Um kleine Galliummengen bestimmen zu können, die sich in Erzen, Konzentraten und Unterprodukten der Industrie befinden, untersuchte man die Komplexverbindungen des Galliums mit basischen Farbstoffen aus der Klasse des Triphenylmethans. Die Verbindung des Tetrachlorgallat-Anions mit dem Kation des Kristallvioletts, (Hexamethylpararosanilin) in 6 n salzsaurem Medium ist in verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslich und kann dadurch aus der wäßrigen Lösung ausgezogen werden.

In einer vorhergehenden Arbeit untersuchte man die Verbindung des Tetrachlorgallium-Anions mit einem basischen Farbstoff aus der Klasse des Diamino-triphenylmethans und zwar mit Astrazonblau B.[1]

Es folgen die Ergebnisse, welche bei der Untersuchung der Verbindung des Tetrachlorgallium-Anions mit Kristallviolett, einem Farbstoff aus der Klasse des Triamino-triphenylmethans, erzielt wurden.

Das Kristallviolett wurde zur Bestimmung des Thalliums,[2,3] Antimons,[4–6] Iridiums,[7] Indiums[8] und des Zinns[9] verwendet. Die Reaktion dieser Ione mit dem Kristallviolett findet in wäßrigem Medium mit geringer Azidität statt und die entsprechenden Verbindungen sind in Benzol,

---

* Bukarest, Piaţa Romană Nr. 6

** Bukarest, Str. Traian Vuia Nr. 6

[1] V. Armeanu und P. Costinescu, Festschrift Raluca Ripan, Bukarest, 1966 (unter Druck).

[2] S. D. Guriev und E. P. Shkrolot, *Analiz Rud Twetnyh Metallov i Pererabotki*, **12**, 79 (1956); *Chem. Abstr.*, **51**, 6428g (1957).

[3] G. V. Efremov und V. A. Galibin, *Uchenie Zapiski. Leningrad Univ. Ser. Khim. Nauk*, **15**, 83 (1957).

[4] King Hung Tsao, Yun-Chieng Lov und Tang Han Tang, *Yao Hsuch Hsuch Pao*, **4**, 107 (1956); *Chem. Abstr.*, **52**, 6059 e (1958).

[5] I. I. Lurie und T. V. Zaglodina, *Zavodskaya Lab.*, **24**, 133 (1958).

[6] J. Jenik, *Chem. listy*, **51**, 1216 (1957).

[7] G. H. Anyers und W. T. Bolleter, *Analyt. Chem.*, **29**, 72 (1957).

[8] Schang-Chieh Hsii und Ching-Chi Wang, *K'o Hscüch Tiung Pao*, **13**, 430 (1959); *Chem. Abstr.*, **54**, 4260 g (1960).

[9] L. Ducret und H. Maurel, *Analyt. Chem. Acta*, **21**, 79 (1959).

Toluol, Hexanon und Heptanon löslich, während das Chlorgallat des Kristallvioletts in stark saurem Medium (HCl 6 n) entsteht und die Verbindung mit einigen organischen Lösungsmitteln ausgezogen werden kann; die Lösung ist violett und die Farbenintensität steigt mit der Galliummenge an.

Die Entstehung und das Extrahieren des Chlorgallats des Kristallvioletts. In einen 25 ml-Tropftrichter brachte man eine Lösung, die 10 μg Gallium in 6 n HCl enthält und fügte 0,5 ml frischreduziertes 20 %iges Titanochlorid hinzu. Dann gab man 2 ml 2 %iges, in 6 n HCl gelöstes Kristallviolett, das 0,01 % Diphenylamin als Stabilisator enthält, hinzu, um so die Bildung von Oxydationsprodukten des Farbstoffs zu verhindern. Mit 6 n HCl füllte man auf 5 ml auf. Die entstandene Verbindung wurde mit 5 ml Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ausgezogen; es wurde 5 Minuten lang geschüttelt und nach 10 Minuten langem Stehen trennten sich die Phasen.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, ist die Fähigkeit der organischen Lösungsmittel, das Chlorgallat des Kristallvioletts auszuziehen, sehr verschieden.

Die Extinktion wurde mit dem Spektralphotometer Jobin-Yvon bei der Wellenlänge $\lambda = 589$ nm gemessen.

Tabelle 1

Lösungsmittel 5 ml	Optische Dichte der galliumlosen Probe $E^{1\,cm}_{589}$	Optische Dichte der Probe mit 10 μg Ga $E^{1\,cm}_{589}$	Differenz zwischen Spalte 2 und 3	Molarer Extinktionskoeffizient ε
Benzol	—	—	—	—
Toluol	—	—	—	—
Chlorbenzol	0,010	0,246	0,236	8226
Tetrachlorkohlenstoff	—	—	—	—
Schwefelkohlenstoff	—	—	—	—
Chloroform	0,025	0,350	0,325	11330
Chloroform-Aceton (6 : 1)	0,104	1,464	1,360	47410
Chloroform-Methyläthylketon (6 :1)	0,105	1,260	1,155	40263
Chloroform-Methylisobutylketon (6 : 1)	0,056	0,820	0,764	26627
Chloroform-Cyklopentanon (6 : 1)	0,120	1,020	0,900	31379
Chloroform-Cyklohexanon (6 : 1)	0,141	0,870	0,729	25413
Chloroform-Acetylaceton (6 : 1)*	0,600	2,000	1,400	48804

* Die salzsaure Lösung enthält kein $TiCl_3$

Es wird festgestellt, daß der höchste molare Extinktionskoeffizient erzielt wird, falls als Lösungsmittel das Gemisch Chloroform-Azeton (6:1) verwendet wird und besonders das Gemisch Chloroform-Acetylaceton (6 : 1) mit dem sämtliche anderen Bestimmungen durchgeführt wurden.

Ebenfalls versuchte man Extrahierungen auch mit anderen Lösungsmitteln, wie z.B. *Kohlenwasserstoffe*: Hexan, Heptan, Zyklohexan, Tetralin; *Alkohole*: Methanol, Äthanol, n-Propylalkohol, n-Butylalkohol, Isobutylalkohol, Amylalkohol, n-Hexanol, Zyklohexanol, Diäthylenglykol, Glyzerin; *Äther*: Äthyläther, Isopropyläther, Dioxan; *Ketone*: Aceton, Acetylaceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon; *Ester*: Methylacetat, Äthylacetat, Amylacetat, Butylacetat, Vinylacetat. Die Ergebnisse waren ungünstig, weil die Lösungsmittel mit der salzsauren Lösung sich entweder vermischen oder Emulsionen bilden oder die gebildete Verbindung nicht ausziehen.

Die Extraktion hängt vom Gemischverhältnis des Chloroforms mit Aceton oder Acetylaceton ab. Das Chlorgallat des Kristallvioletts wurde mit je 5 ml aus einem Gemisch von Chloroform mit Aceton oder Acetylaceton ausgezogen, in dem die Chloroformmenge vermindert und die an Aceton oder Acetylaceton vergrößert wurde. Es wird festgestellt (Abb. 1, C_1 und C_2), daß das Maximum der optischen Dichte erzielt wird, wenn das Verhältnis des Gemisches 6 Teile Chloroform zu einem Teil Aceton oder Acetylaceton steht.

Die Extinktion schwankt in Abhängigkeit von der Wellenlänge, was sowohl für die Lösung von Kristallviolett (Konz. = 5 μg Kristallviolett/1 ml Wasser) (Abb. 2, C_1) festgestellt wurde, als auch für die von Chlorgallat des Kristallvioletts (Konz. = 10 μg Ga/1 ml Lösungsmittel) (Abb. 2, C_2 und C_3). Die Maxima wurden bei der Wellenlänge $\lambda = 589$ nm gefunden, was auch in Abbildung 2 ersichtlich ist.

Den Einfluß der Salzsäurekonzentration auf die optische Dichte des Chlorgallats des Kristallvioletts, das aus der organischen Phase ausgezogen wurde, bestimmte man durch die Bildung der komplexen Verbindung, die aus 10 μg Gallium und 2 ml 2 %igem Kristallviolett entsteht, und zwar mit Diphenylamin auf 5 ml aufgefüllt, bei variablen Säuregraden von 3 n bis 8 n HCl. Die entstandene Verbindung wurde mit je 5 ml Gemisch Chloroform-Aceton (6 :1) und Chloroform-Acetylaceton (6 :1) ausgezogen. Das Maximum der optischen Dichten wurde bei der Konzentration von 6 n HCl (Abb. 3) gefunden und sämtliche anderen Bestimmungen dann bei dieser Konzentration vorgenommen.

Die Farbstoffmenge beeinflußt die Extinktion. Zu 6 n salzsauren Lösungen, die 10 μg Gallium enthalten, fügt man größer werdende Mengen von 2 % igem Kristallviolett (mit Diphenylamin), das in 6 n Salzsäure gelöst wurde, hinzu. Die entstandene Verbindung wurde mit dem Gemisch Chloroform-Aceton (6 :1) oder Chloroform-Acetylaceton (6 :1) ausgezogen. Es wird festgestellt, daß die Extinktion zu Beginn stark in Abhängigkeit von der zugefügten Farbstoffmenge ansteigt, daß der Anstieg später langsamer ist. Die Maximalextinktion findet für 2 ml 2 %ige Lösung Kristallviolett (Abb. 4, C_1 und C_2), für 10 μg Gallium statt.

Die Bestimmung des Chlorgallats des Kristallvioletts wurde verfolgt, indem die Extinktion jede zweite Stunde gemessen wurde : man stellte fest, daß die Farbe 24 Stunden lang stabil ist, wonach die Extinktion langsam abnimmt.

Der Extraktionskoeffizient K, der aus den abgelesenen optischen Dichten berechnet wurde,[1]

$$K = \frac{\text{Ga (in organischem Lösungsmittel)}}{\text{Ga (in wäßriger Phase)}}$$

beträgt in Chloroform-Aceton (6 :1) 1,35 und in Chloroform-Acetylaceton (6 :1) 1,48.

Das Verbindungs-Verhältnis $^{10-15}$ des komplexen Anions $[GaCl_4]^-$ mit dem Kation des Kristallvioletts wurde bestimmt, indem man bei Konzentrationen von 3.10^{-4} mol/l und

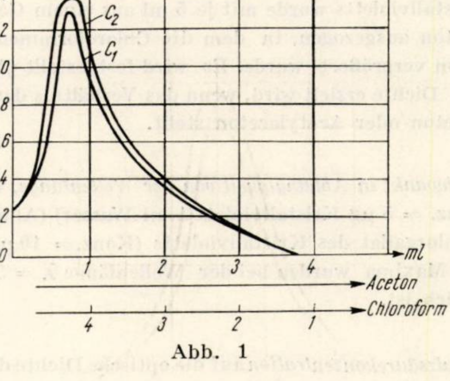


Abb. 1

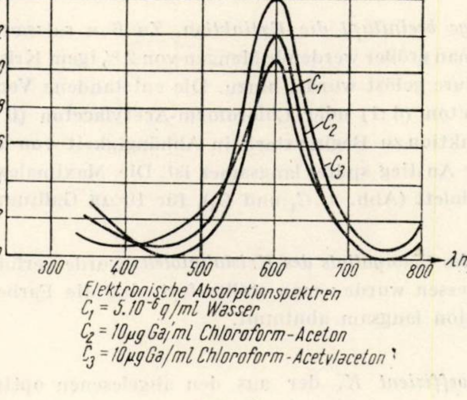


Abb. 2

---

[10] P. Job, *Ann. chim.* (*France*), **9**, 113 (1928) ; *Chem. Abstr.*, **22**, 2120 (1928).
[11] P. Job, *Ann. chim.* (*France*), (11), **6**, 97 (1936) ; *Chem. Abstr.*, **31**, 255 (1937).
[12] Ostromislenski, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **44**, 268 (1911).
[13] H. Specker und E. Jackwerth, *Z. analyt. Chem.*, **167**, 417 (1959).
[14] H. Specker, M. Cremer und E. Jackwerth, *Angew. Chem.*, **74**, 492 (1959).
[15] E. Rink und P. Feschotte, *Bull. Soc. chim. France*, **1957**, 230.

$7{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol/l arbeitete. Das Volumen der wäßrigen Phase wurde konstant gehalten (10 ml salzsaure Lösung); gemäß dem Verfahren der kontinuierlichen Variationen (Job) wurde die Summe der Konzentrationen konstant gehalten, indem man die Galliummenge von 0 auf 9 ml erhöhte und gleichzeitig die Menge des Farbstoffs entsprechend von 10 ml auf 1 ml verminderte; beide Lösungen weisen dieselbe Molarität auf. Als Extraktionsmittel benützte man Chloroform-Aceton (6 :1) und Chloroform-Acetylaceton (6 :1). Die erzielten Ergebnisse sind in Abbildung 5 (C_1, C_2, C_3 und C_4) wiedergegeben, aus der erhellt, daß einem $[GaCl_4]^-$ Anion ein einziges Kation des Farbstoffes entspricht, was zu folgenden Formeln für die Komplexverbindung führt

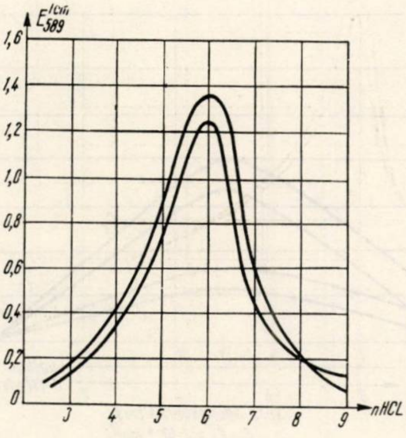


Abb. 3

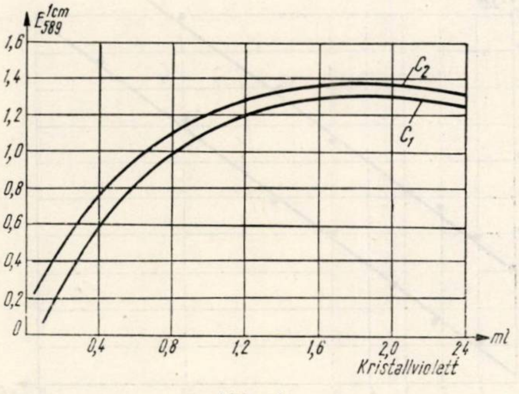
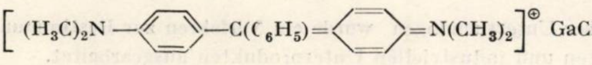


Abb. 4



Die Variation der Extinktion in Abhängigkeit von der Galliummenge, wurde für die Aufstellung der Eichungskurve bestimmt. Es wurde mit je 3 ml Lösung gearbeitet, die eine ansteigende Galliummenge zwischen 1 und 15 μg Ga in 6 n HCl enthalten. Man fügte 2 ml 2 %iges Kristallviolett (mit Diphenylamin als Stabilisator) hinzu ; zur Extraktion gebrauchte man 5 ml Chloroform-Aceton- (6 : 1) und Chloroform-Acetylaceton-Gemisch(6 : 1). Aus Abbildung 6 (C_1 und C_2) erhellt, daß die optische Dichte linear mit dem Galliumgehalt ansteigt.

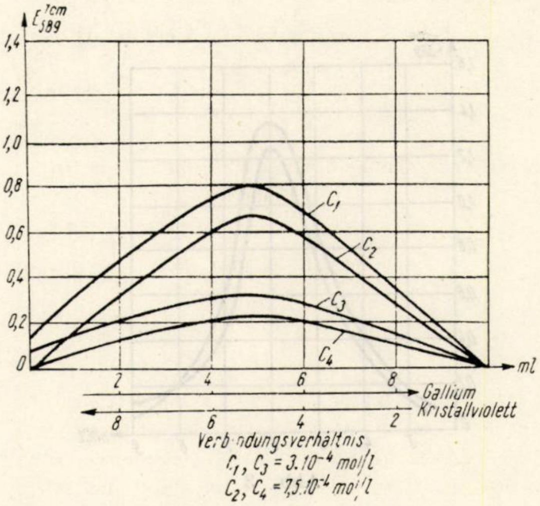


Abb. 5

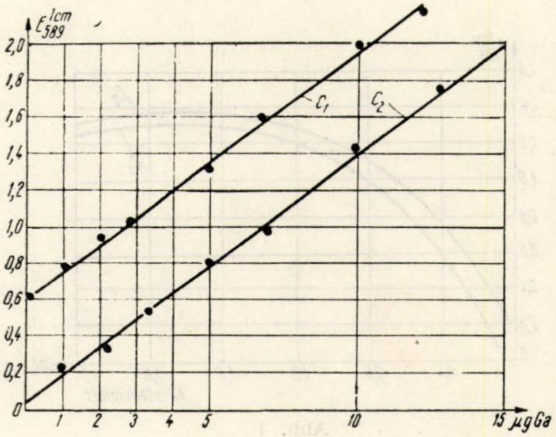


Abb. 6

Die Ergebnisse sind reproduzierbar, zwischen 1 und 15 μg Ga genügt die Kurve dem Beerschen Gesetz.

Auf Grund dieser Untersuchungen wurde ein Verfahren zur Bestimmung des Galliums in Erzen, Konzentraten und industriellen Unterprodukten ausgearbeitet.

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 1277–1283 (1965)

CYCLISATIONS PAR L'INTERMÉDIAIRE DE SELS D'OXONIUM

ALBERT KIRRMANN et LYA WARTSKI-FROIM

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, Paris
France

Reçu le 21 juin 1965

Les halogénures méthoxylés en γ ou δ se cyclisent sous l'influence de $FeCl_3$ en tétrahydrofurannes ou en tétrahydropyrannes, pouvant être substitués en α et α'. Accessoirement on obtient des méthoxyalcènes. Le mécanisme fait intervenir un sel d'oxonium tertiaire.

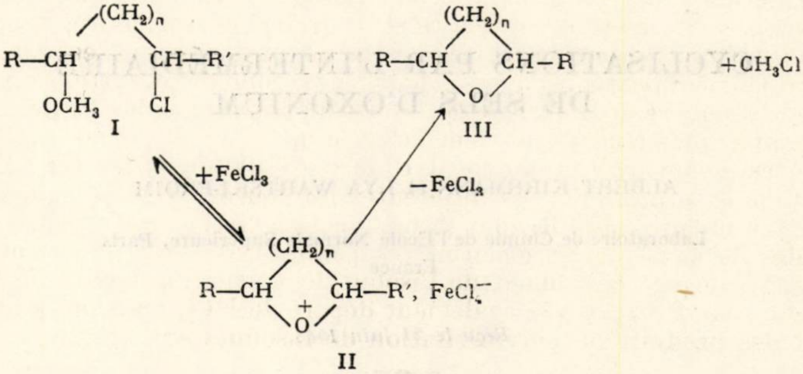
Les sels de trialcoyloxonium, $(R_3O)MX_n$, ont été découverts par Meerwein.[1] Ils se forment en particulier par action d'un halogénure d'alcoyle sur un éther en présence d'un halogénure minéral MX_{n-1}. Ils sont assez stables quand l'anion MX_n n'est pratiquement pas nucléophile. Des oxoniums tétrahydrofuranniques ont été obtenus comme hexachloroantimoniates.[2] Cependant Meerwein signale l'échec des essais de ce genre en présence de chlorure ferrique, bien que par une autre voie il ait pu obtenir un chloroferrate $[(CH_3)_3O]^+ FeCl_4^-$. On imagine facilement que la possibilité de formation d'anions complexes puisse provoquer la naissance de sels d'oxonium éphémères, jouant un rôle déterminant comme intermédiaire de réaction. C'est un exemple de ce type que nous avons pu mettre en évidence dans une cyclisation d'éthers halogénés I en oxacyclanes III. Cette réaction est facile[3] lorsque le cycle formé est pentagonal ou hexagonal ($n = 2$ ou 3). Les éthers I où l'halogène est un chlore ou un brome sont stables et aisément distillables. Mais il suffit d'ajouter un millième en poids de chlorure ferrique pour qu'un chauffage à 80° ou 100° provoque la cyclisation. Le rendement est excellent lorsque les deux fonctions sont primaires (R = R′ = H) ; aucun produit accessoire n'a été observé dans ce cas.

---

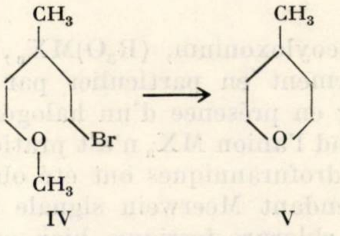
[1] H. Meerwein, E. Battemberg, H. Gold, E. Pfeil et G. Willfang, *J. prakt. Chem.*, **83**, 154 (1939).

[2] H. Meerwein, Methoden der Org. Che., *Houben-Weyl*, **3**, 329 (1965).

[3] A. Kirrmann et Hamaide, *Bull. Soc. Chim., France*, **1957**, 789.



Une ramification de la chaîne carbonée ne modifie ni l'allure de la réaction, ni le rendement. Nous l'avons verifié dans l'exemple du méthyl-4 tetrahydropyranne déjà connu. [4] Nous sommes partis de l'ester β-méthyl-glutarique $CH_3-CH\ [(CH_2)_2COOC_2H_5]_2$. Après réduction au moyen d'aluminohydrure de lithium, on passe au glycol, puis au dibromure déjà connu. [5] L'action ménagée du méthylate de sodium permet d'obtenir le méthoxy bromure IV, lequel subit la cyclisation en V.



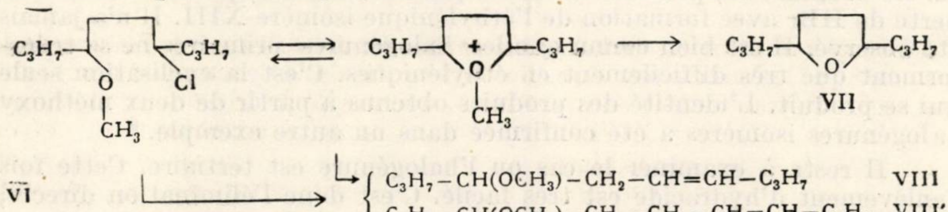
L'hypothèse de la formation intermédiaire d'un sel d'oxonium II avec l'anion instable $FeCl_4^-$ s'impose pour interpréter l'effet catalytique. La dissociation $FeCl_4^- \rightleftarrows FeCl_3 + Cl^-$ permet une attaque nucléophile du chlore sur le cation oxonium, provoquant la rupture d'une liaison oxygène-carbone. Cette coupure peut alors se faire de trois façons. En direction de l'un ou de l'autre des carbones de la chaîne primitive, elle détermine une réversibilité de la réaction I ⇄ II. Elle reforme l'halogénure de départ, peu volatil et subissant à nouveau la cyclisation. Le côté du groupe méthyle est privilégié à cause de la volatilité de l'halogénure de méthyle qui se dégage [3] et provoque ainsi une rupture de l'équilibre. Ainsi la réaction peut devenir totale dans le sens de la formation de l'oxacyclane.

---

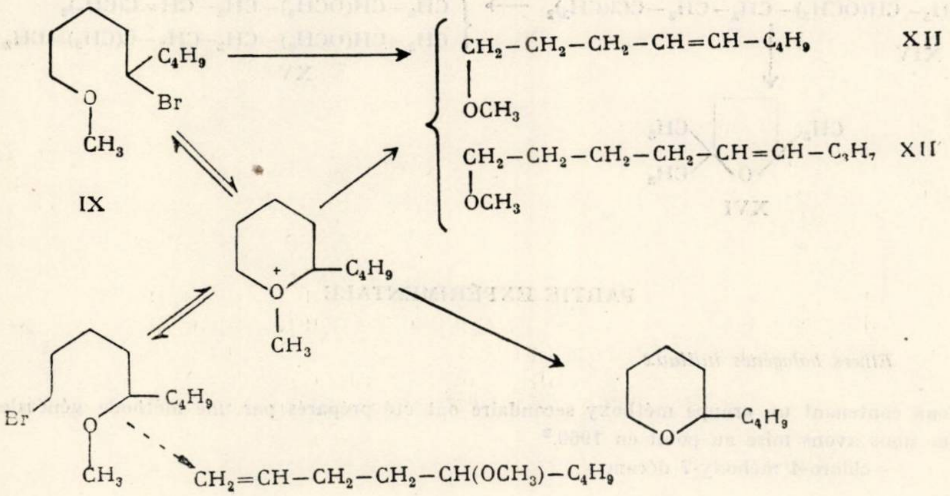
[4] Farberov, A. N. Kut'in, G. I. Kinshinski et T. P. Vernova, *Zhur. Obshchei Khim.*, **30**, 475 (1963).

[5] R. Dishe et D. Rittemberg, *J. Biol. Chem.*, **211**, 199 (1954) ; F. Whitehead, R. A. Dean et F. A. Fidler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 3633 (1951).

L'application à des éthers halogénés où l'une au moins des deux fonctions n'est pas primaire introduit dans la réaction des complications, qui ont permis d'étayer le mécanisme envisagé. Quelques expériences ont été faites avec un méthoxy primaire et un halogène secondaire, la plupart avec un méthoxy secondaire, l'halogène étant primaire, secondaire ou tertiaire. On peut penser qu'avec un halogène secondaire et surtout tertiaire, l'encombrement rend la formation du sel d'oxonium moins facile. En revanche, une autre réaction devient possible par effet du même catalyseur $FeCl_3$. C'est le départ d'hydracide avec formation d'un dérivé éthylénique. On sait qu'il se produit sous différentes influences avec les halogénures simples, au moins quand ils sont secondaires ou tertiaires. La catalyse par les acides de Lewis compte parmi ces possibilités. Ainsi le bromure de tertiobutyle dégage facilement de l'isobutylène sous l'influence de PBr_5.[6] Dans le cas de $FeCl_3$, il y a également départ de HCl, mais on a observé surtout des produits de polymérisation de l'isobutylène attendu.


C₃H₇
C₃H₇
O
Cl
CH₃
C₃H₇
+
O
C₃H₇
CH₃
C₃H₇
O
C₃H₇
VII
VI
C₃H₇–CH(OCH₃)–CH₂–CH=CH–C₃H₇ VIII
C₃H₇–CH(OCH₃)–CH₂–CH₂–CH=CH–C₂H₅ VIII'

Dans un éther halogéné VI de forme symétrique, avec $R=R'=C_3H_7$, nous avons effectivement pu mettre cette réaction en évidence. On isole à côté du tétrahydrofuranne VII un mélange d'éthyléniques VIII et VIII


C₄H₉
O
Br
CH₃
IX
CH₂–CH₂–CH₂–CH=CH–C₄H₉
OCH₃
XII
CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH=CH–C₃H₇
OCH₃
XII'
+
O
C₄H₉
CH₃
C₄H₉
Br
O
CH₃
X
CH₂=CH–CH₂–CH₂–CH(OCH₃)–C₄H₉
XIII
O
C₄H₉
XI

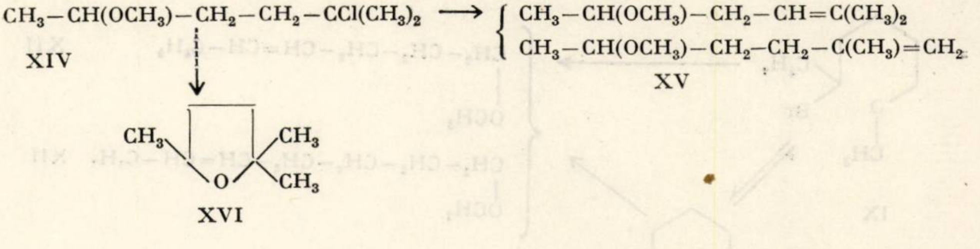
---

[6] N. J. Leonard et E. W. Nommensen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2812 (1949).

Ces mêmes éthyléniques peuvent se former soit directement à partir du chlorure VI, soit par une attaque analogue de l'ion oxonium, dont la fragilité est encore plus grande.

Dans l'exemple du méthoxy-1 bromo-5 nonane IX, on a ainsi observé à côté du butyl-tétrahydropyranne XI, un mélange de deux méthoxy-1 nonènes-4 et 5, XII et XII'. [7] La réversibilité de la cyclisation de IX peut fournir, à côté de ce méthoxy bromure, son isomère X avec un halogène primaire. La cyclisation de ce bromure X a été réalisée dans les mêmes conditions que celle de IX. On isole les mêmes produits : l'hétérocycle XI et les éthyléniques XII et XII'. Cela indique clairement l'intervention d'un intermédiaire commun aux isomères IX et X. Seul l'oxonium peut être cet intermédiaire. Les proportions du mélange sont très voisines. On doit en conclure que les éthyléniques sont formés surtout par la voie de l'oxonium, et que la voie directe possède une faible importance. Le bromure X, primitif ou formé par réversibilité, pourrait subir une perte de HBr avec formation de l'éthylénique isomère XIII. Il n'a jamais eté observé. Il est bien connu que les halogénures primaires ne se transforment que très difficilement en éthyléniques. C'est la cyclisation seule qui se produit. L'identité des produits obtenus à partir de deux méthoxy halogénures isomères a été confirmée dans un autre exemple. [8]

Il reste à examiner le cas ou l'halogénure est tertiaire. Cette fois l'enlèvement d'hydracide est très facile. C'est donc l'élimination directe, analogue aux transformations VI $\rightleftarrows$ VIII ou IX $\rightleftarrows$ XII, qui doit se produire sans passage par un oxonium cyclique. Aucune trace de triméthyltétrahydrofuranne XVI n'a pu effectivement être observée. L'éther chloré XIV a fourni uniquement les éthyléniques XV.


$CH_3-CH(OCH_3)-CH_2-CH_2-CCl(CH_3)_2 \longrightarrow \begin{cases} CH_3-CH(OCH_3)-CH_2-CH=C(CH_3)_2 \\ CH_3-CH(OCH_3)-CH_2-CH_2-C(CH_3)=CH_2 \end{cases}$

XIV

XV

XVI

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Ethers halogénés initiaux

Ceux contenant un groupe méthoxy secondaire ont été préparés par une méthode générale que nous avons mise au point en 1960.[9]

— chloro-4 méhoxy-7 décane

---

[7] L. Wartski, *Compt. Rend.*, **258**, 3043 (1964).

[8] A. Kirrmann et L. Wartski, *Compt. Rend.*, **259**, 2857 (1964).

[9] A. Kirrmann et L. Wartski, *Compt. Rend.*, **250**, 3492 (1960).

$Eb_{0,1} = 66-67°$; $n_{16} = 1,4425$; $d_{16} = 0,9266$; Rm. Calc. = 59,53 ; Tr. = 59,02

-chloro-2 méthyl-2 méthoxy-5 hexane

$Eb_{15} = 65°$; $n_{19} = 1,4330$; $d_{19} = 0,9302$; Rm. Calc. = 45,67 ; Tr. = 45,96

-chloro-2 méthyl-2 méthoxy-5 heptane

$Eb_{20} = 85°$; $n_{19} = 1,4355$; $d_{19} = 0,9249$; Rm. Calc. = 50,29 ; Tr. = 50,35

Pour les autres, nous avons fait appel aux procédés de la bibliographie.

-bromo-1 méthoxy-5 méthyl-3 pentane

$Eb_{15} = 93-94°$; $n_{23} = 1,4570$; $d_{23} = 1,2070$; Rm. Calc. = 43,94 ; Tr. = 43,99

Mode opératoire général de la cyclisation

L'halogénure méthoxylé est placé dans un ballon surmonté d'une petite colonne à distiller ; un piège est disposé à la sortie de l'appareil. L'addition de quelques milligrammes de chlorure ferrique provoque une coloration rouge-sang intense. On chauffe à l'ébullition sous pression réduite (on ne dépasse pas 80–90°) ; le chauffage est réglé de façon à ne laisser distiller que le produit transformé au fur et à mesure de sa formation. Le produit brut ainsi obtenu est ensuite rectifié par distillation et analysé par chromatographie sur silicone et D.E.G.

Action de $FeCl_3$ sur le bromo-1 méthoxy-5 méthyl-3 pentane

20 g de bromure sont chauffés à 80° sous 15 mm Hg en présence de $FeCl_3$; on recueille 9 g de produit transformé, soit 90 % de Rdt.

Le composé obtenu, légèrement jaunâtre, devient incolore par distillation :

c'est le méthyl-4 tétrahydropyranne [4]

$Eb_{760} = 105°$; $n_{20} = 1,4190$; $d_{20} = 0,8569$.

Le chromatogramme en phase gazeuse sur P.E.G. présente un pic unique.

Le spectre IR est comparable à celui du tétrahydropyranne ; le spectre R.M.N. confirme cette structure : 3 protons du méthyle couplés à un CH voisin formant un doublet à $\delta = 0,95$ (le couplage est de 7cps) ; 5 protons en 3, 4, 5 donnant un multiplet à 1,3 et 4 protons des CH_2 en α de l'oxygène formant un multiplet à 3,55. (Les déplacements δ en ppm sont mesurés par rapport au tétraméthyl-silane pris comme référence interne).

Action de $FeCl_3$ sur chloro-4 méthoxy-7 décane

22 g de chlorure sont chauffés à 70° sous 1 mm Hg ; on recueille 16 g de produit transformé, soit 95 % Rdt. Le chromatogramme sur silicone présente deux pics : 55 % pour le premier et 45 % pour le second ; on rectifie ce mélange par distillation à la bande tournante (Haage) et on isole :

le dipropyl-2,5 tétrahydrofuranne

$Eb_{15} = 71-73°$; $n_{16} = 1,4295$; $d_{16} = 0,8403$; Rm. Calc. = 47,84 ; Rm. Tr. = 47,86.

Anal. : $C_{10}H_{20}O$ Calc. % : C, 76,86 ; H, 12,90 ; 0,10, 24.

Tr. : C, 76,78 ; H, 12,84 ; 0,10, 29

le mélange des méthoxy-4 décène-6 et –7

$Eb_{15} = 80°$; $n_{19} = 1,4321$; $d_{19} = 0,8136$; Rm. Calc. = 54,19 ; Tr. = 54,30

Anal. : $C_{11}H_{22}O$: Calc. % : C, 77,58 ; H, 13,02 ; 9,40

Tr. : C, 77,35 ; H, 13,02 ; 0,9,55

Les isomères cis et trans du dipropyl-2,5 tétrahydrofuranne ont été séparés par chromatographie préparative sur P.E.G. ; les proportions sont 70–75 % pour A et 25–30 % pour B.

$n^{A}_{19} = 1,4292$; $n^{B}_{19} = 1,4320$. $Eb^{A}_{15} = 72$; $Eb^{B}_{15} = 73$.

Les spectres IR sont pratiquement identiques ; les spectres de R.M.N. révèlent une légère différence de position du multiplet attribué aux 2 protons tertiaires en α de l'oxygène, de l'ordre de 0,18 ppm. Il est situé à 3,65 ppm pour A et 3,83 ppm pour B. Par analogie avec des travaux récents [10] nous avons attribué la structure cis au composé A de temps de rétention le plus court et la structure trans à B.

Action de $FeCl_3$ sur des chlorures tertiaires méthoxylés

1 – 16,5 g de chloro-2 méthyl-2 méthoxy-5 hexane sont portés à 80°/15 mm ; on obtient 6,5 g de composé transformé et on récupère 8 g de chlorure de départ. Le composé obtenu distille entre 125 – 130° : c'est un mélange d'éthyléniques isomères ; ils ont pu être séparés par chromatographie préparative sur P.E.G.

A : méthoxy-5 méthyl-2 hexène-1

$Eb_{760} = 126-127°$; $n_{19} = 1{,}4180$.

Le spectre IR présente les bandes à 3095, 3075, 1645, 1100 et 885 cm^{-1} ; le spectre de R.M.N. montre 2 méthyles différents : le premier, couplé à un CH voisin, donne un doublet à 1,08 et le second en α de la double liaison est déplacé à 1,17 ; les protons du CH_2 terminal se situent à 4,65, le méthoxy à 3,22.

B : méthoxy-5 méthyl-2 hexène-2

$Eb_{760} = 128-129°$; $n_{19} = 1{,}4255$.

Le spectre IR montre les bandes à 3020-3010 et 840 – 790 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} ; le spectre de R.M.N. confirme ces données : le méthyle, couplé à un CH voisin, donne un doublet à 1,08 tandis que les 2 autres méthyles donnent 2 signaux différents à 1,6 et 1,7 ppm ; le proton éthylénique se situe à 5,1.

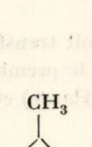
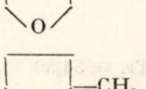
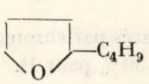
Anal. $C_8H_{16}O$: Calc. % : C, 74, 94 ; H, 12, 58 ;
Tr % : C, 74, 80 ; H, 12, 45.

2 – 17 g de chloro-2 méthyl-2 méthoxy-5 heptane conduisent à 7,5 g de produit transformé : il s'agit d'un mélange de 2 éthyléniques isomères en quantité égale, le méthoxy-5 méthyl-2 heptène-1 et 2. $Eb_{15} = 46-49°$; $n_{20} = 1{,}4280$; $d_{20} = 0{,}8203$.

Anal. : $C_9H_{18}O$: Calc. % C, 75,99 ; H, 12, 76 ; O, 11,25 ;
Tr. % : C,76,10 ; H, 12,65 ; O, 11,30.

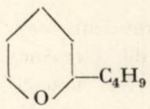
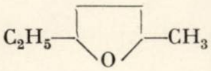
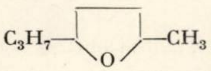
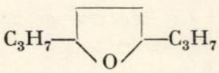
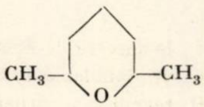
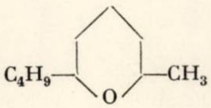
Tableau

Liste des oxacyclanes préparés

	Eb°C/mm	n	d	Rdt %
	105/760	$n_{20} = 1{,}4190$	$d_{20} = 0{,}8569$	90
	80/760	$n_{20} = 1{,}4090$	$d_{16} = 0{,}8712$	72
	159/760	$n_{19} = 1{,}4308$	$d_{19} = 0{,}8526$	60 – 65

---

[10] D. Gagnaire et Monzeglio, *Bull. Soc. Chim. France*, **1965**, 475.

	65/15	$n_{20} = 1,4353$	$d_{20} = 0,8650$	35–40
	117/760	$n_{22} = 1,4130$	$d_{22} = 0,8362$	50
	40–42/15	$n_{17} = 1,4220$	$d_{17} = 0,8418$	30–40
	71–73/15	$n_{16} = 1,4295$	$d_{16} = 0,8403$	50–55
	115/760	$n_{20} = 1,4210$	$d_{20} = 0,8385$	22
	76–79/15	$n_{19} = 1,4375$	$d_{19} = 0,8447$	20

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 1285 – 1294 (1965)

DIRECT CURRENT CONDUCTOMETRY WITH NON-POLARIZABLE EXTERNAL ELECTRODES. III

FINE POLARIZATION OF THE ELECTRODES

CS. MUZSNAY and L. KÉKEDY

Chair of Analytical Chemistry, Babeş-Bolyai University, Cluj

Received March 11, 1965

In order to specify the working conditions of the d-c conductance cell previously described, a new method has been worked out for the determination of the fine polarization in the microvolt range using a Wheatstone bridge in a proper circuit. The fine polarization of the cell was determined under various experimental conditions and the corresponding degree of polarization was calculated. The observed polarization under the conditions of the usual conductometric titrations is negligible, therefore Ohm's law appears to be obeyed without correction term. Using rotating electrodes, the cell resistance can be determined even more accurately with the d-c technique than with the conventional a-c one.

In our previous papers [1,2] we suggested a new variant for conductometric measurements using d-c technique. This possibility was achieved with a new titration cell having two non-polarizable external electrodes which ensured the current flow through the cell without electrolysis of the solution. The electrodes consisted of graphite in potassium ferrocyanide-ferricyanide reversible redox system (0.4 M solutions in 1 : 1 ratio, to be further specified as : electrode electrolyte). The solution to be investigated (further : solution) was in direct contact with the electrode electrolyte,[1] or separated by an ion exchanger membrane. [2] The cell was connected in series with a low voltage supply (0.1 – 6 volts) and the current was observed with a sensitive galvanometer.

The current variations in the given circuit, when the applied voltage is constant, are essentially due to the variation of the following factors : 1) the resistance of the solution, 2) the resistance of the membrane, 3) the resistance of the electrodes owing to polarization phenomena. The experimental conditions must be established so that the resistance of membranes and electrodes should be constant and the current variation could be assigned exclusively to the variations of the resistance of the solution being titrated. We have already demonstrated experimentally [1] that by keeping the cell at constant temperature the variations due to 1) and 2) are negligible and with the current densities used (max. 0.5 mA/cm^2), Ohm's law is obeyed.

---

[1] Cs. Muzsnay and L. Kékedy, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **27**, 21 (1961).

[2] L. Kékedy and Cs. Muzsnay, *Z. analyt. Chem.*, **199**, 340 (1964).

However, the current is always accompanied by electrochemical reactions giving rise to polarization phenomena, whose extent depends upon the given experimental conditions. In our electrode system (fast) the polarization is quite small, but perceptible with adequate methods of investigation. It is important to know its numerical value, in order to establish the conditions of validity of Ohm's law when the error due to the micropolarization is smaller than the sensitivity of the usual conductometric determinations. The aim of the present investigation is to determine this fine polarization.

According to Bonhoffer, Gerischer and Vetter [3, 4] four kinds of overpotentials producing the polarization of the electrodes are considered: transfer overpotential (caused by a slow kinetic process in the electron transfer reaction), reaction overpotential (caused by a slow kinetic process in the possible chemical reactions), diffusion (or concentration) overpotential and crystallization overpotential. In our system the very small polarization observed is essentially due to diffusion (or concentration) overpotential caused by the slow transport rate of the substance towards and from the electrodes.

EXPERIMENTAL METHODS FOR THE DETERMINATION OF THE FINE POLARIZATION

Two methods are generally used. According to the direct method, the current is switched on and the potential of the electrode is determined against a reference electrode. The potential difference observed includes also the potential drop iR in solution between the working electrode and the end of the salt bridge. For reducing this potential drop, the reference electrode has a capillary end (Luggin-Haber capillary) which is placed as close as possible to the surface of the working electrode (at a distance x). The potential difference is then determined as a function of this distance x. The true value of the potential is obtained by extrapolating the experimental data to $x = 0$ [5].

According to the indirect or commutation method (Hickling [6]), the potential of the electrode is determined within very short intervals

---

[3] K. J. Vetter, *Z. phys. Chem.*, **194**, 199 (1950); **194**, 284 (1950).

[4] K. J. Vetter, "Electrochemische Kinetik", Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1961, p. 99 and 390.

[5] E. Lange, *Proc. CITCE*, Milano 1950, **2**, 391 (1951), after ref. 4.

[6] A. Hickling, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 1540 (1937).

by switching off the current. The instrumentation is relatively complicated and the rapid depolarization of electrodes causes serious errors.

Berzins and Delahay[7] determined the polarization of a cell in a bridge circuit using an oscilloscope as null detector.

EXPERIMENTAL

Our conductance cell was essentially the same as that previously described[1, 2], having three compartments, two lateral ones for the electrodes and a central one for the solution to be investigated. The electrodes were made of platinum or graphite (stationary or rotating) and the electrolyte was the potassium ferrocyanide-ferricyanide system already mentioned. The same electrolyte was in the central compartment of the cell in direct contact with the electrode compartments (without separation membranes) and stirred.

The fine polarization of the conductance cell was determined by the compensation method using a Wheatstone bridge circuit shown in figure 1.

R_c represents the cell resistance (at the time $t = 0$ R_c^0)

$R_2 = R_1 + R_c^0$ and $R_3 = R_4 = 2\,000\ \Omega$; G – galvanometer, sensitivity $4 . 10^{-9}$ A/mm with internal resistance $R_G = 1\,200\ \Omega$, P – potentiometer approx. 40 Ω, and I is a mercury switch.

When the bridge is equilibrated, the same current flows in each arm. The bridge was balanced by varying R_1. The constant potential applied to the bridge was rigorously controlled.

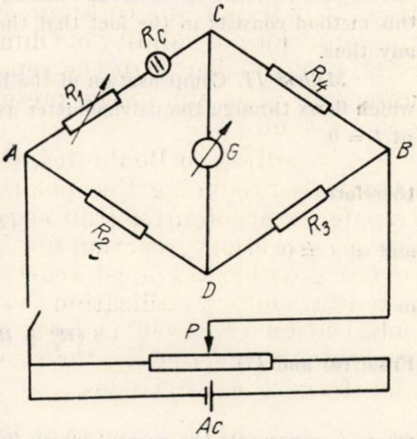


Fig. 1. – The circuit used for the determination of the fine polarization of the conductance cell.

The e.m.f. of polarization of the cell is time-dependent, and is therefore specified only for a given moment of the experiment. For its determination two methods were used:

Method I. Continuous compensation of the bridge and the determination of R_c as a function of time. If R_c^0 is the Ohmic resistance of the cell at the time $t = 0$ (non-polarized), E_p the e.m.f. of polarization at any moment t, R_1 is the resistance necessary for balancing the bridge at $t = 0$; and ΔR_1 is the difference between this value and that necessary to balance the bridge at any moment ($t \neq 0$), R_c can be computed considering the followings. When the bridge is balanced:

$$E_{AC} = E_{AD} \tag{1}$$

At $t = 0$

$$i\,(R_c^0 + R_1) = iR_2 \tag{2}$$

---

[7] T. Berzins and P. Delahay, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 6448 (1955); *Z. Elektrochem.*, **59**, 792 (1955).

respectively at any moment t

$$i\,(R_c + R_1 - \Delta R_1) = iR_2 \tag{3}$$

Further:

$$E_p = i\Delta R_1 \tag{4}$$

and

$$R_c = R_2 - (R_1 - \Delta R_1) \tag{5}$$

R_c^0 can be found from (5), by extrapolating the function $(R_1 + \Delta R_1) = f(t)$ for $t = 0$.

This way of obtaining R_c^0 is difficult because even at the beginning ΔR_1 has significant values and its determination by compensation is difficult. For this reason R_c^0 was determined directly with a rotating electrode considering for this case $\Delta R_1 = 0$ (see fig. 2). The advantage of this method consists in the fact that the current which flows through the cell is constant at any time.

Method II. Compensation of the bridge only at $t = 0$ and determination of the current which flows through the galvanometer as a function of time. In this case we have:

at $t = 0$

$$E_{AC} = E_{AD}$$

therefore

$$i\,(R_c^0 + R_1) = iR_2 \tag{6}$$

and at $t \neq 0$

$$E_{AC} \neq E_{AD}$$

or

$$i\,(R_c^0 + R_1) + E_p - iR_2 = i_G R_G \tag{7}$$

From (6) and (7)

$$E_p = i_G R_G \tag{8}$$

where i_G represents the current which flows through the galvanometer at any moment. A characteristic fact is that the current in the bridge arms is unequal (the difference is very small) and the galvanometer deflections are linear functions of the polarization of the cell (only if the unbalance is not considerable, see e.g. [8]).

In order to obtain E_p, the bridge must be calibrated. For this purpose the cell was replaced by a suitable resistor, then the bridge was stepwise unbalanced by one ohm at a time and the galvanometer deflections were recorded. Linearity was observed up to approx. 1500 µV.

During the present investigations, the fine polarization of the cell vas determined under different conditions by using: 1) different electrodes, 2) different electrolyte concentrations, 3) different current densities, 4) as a function of time, and 5) as a function of the "past" of the electrode.

1) With graphite and platinum electrodes respectively we obtained the data shown in figures 2 (method I) and 3 (method II).

Method II is more sensitive and experimentally easier to accomplish.

2) By varying the concentration and the ratio of the components of the electrode electrolyte, we obtained the expected results; the minimum polarization is observed for a ratio 1 : 1 in the most concentrated solution. The data are represented in figures 4 and 5.

3) As a function of the current density the fine polarization was determined under different conditions.

---

[8] W. JAEGER, "Elektrische Meßtechnik", 2 Aufl., Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig, 1922, p. 310.

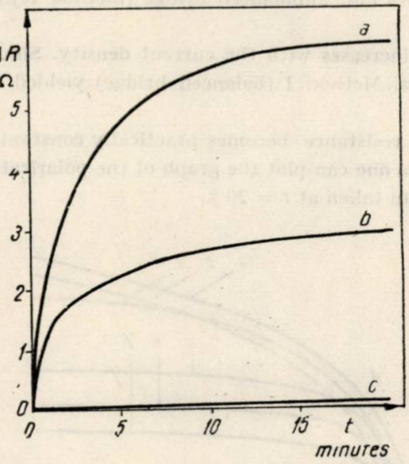


Fig. 2. — The polarization of the cell *versus* the electrodes used. Method I. a) Stationary platinum electrodes ; b) Stationary graphite electrodes ; c) Rotating platinum and/or graphite electrodes (approx. 1200 r. m. p.) ; $i = 100\ \mu A$; electrolyte : potassium ferrocyanide-ferricyanide 0.4 M (1 : 1).

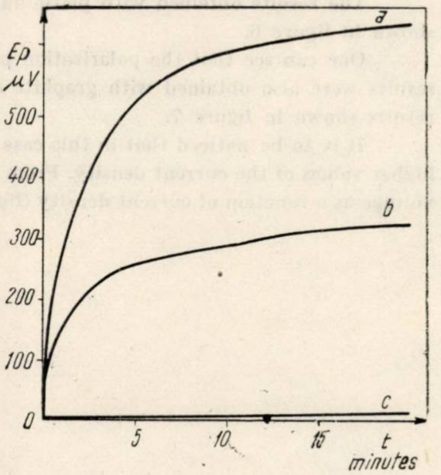


Fig. 3. — The polarization of the cell *versus* the electrodes used. Method I. a), b), c), *i* and the electrolyte, as in figure 2.

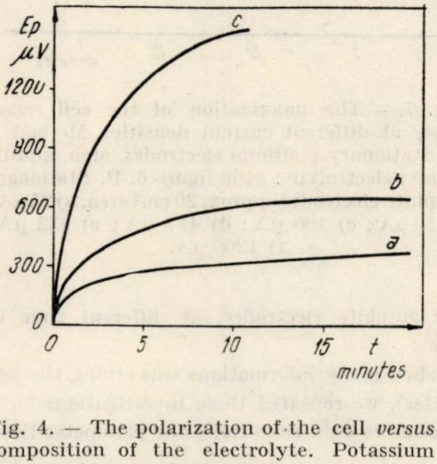


Fig. 4. — The polarization of the cell *versus* composition of the electrolyte. Potassium ferrocyanide and ferricyanide in 1 : 1 ratio. Method II. a) 0.4 M ; b) 0.2 M ; c) 0.08 M ; stationary platinum electrodes $i = 50\ \mu A$.

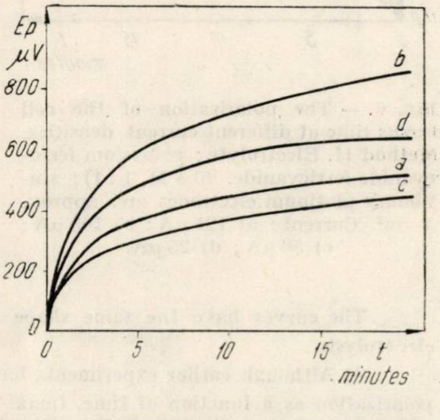


Fig. 5. — The polarization of the cell *versus* composition of the electrolyte. Potassium ferrocyanide and ferricyanide in unequal ratio, a) 1 : 2 ; b) 1 : 4 ; c) 2 : 1 ; d) 4 : 1. Method II. $i = 50\ \mu A$; stationary platinum electrodes.

The results obtained with platinum electrodes and unbalanced bridge (method II) are shown in figure 6.

One can see that the polarization potential increases with the current density. Similar results were also obtained with graphite electrodes. Method I (balanced bridge) yielded the results shown in figure 7.

It is to be noticed that in this case the cell resistance becomes practically constant at higher values of the current density. From such data one can plot the graph of the polarization voltage as a function of current density (fig. 8). (Data taken at $t = 20'$).

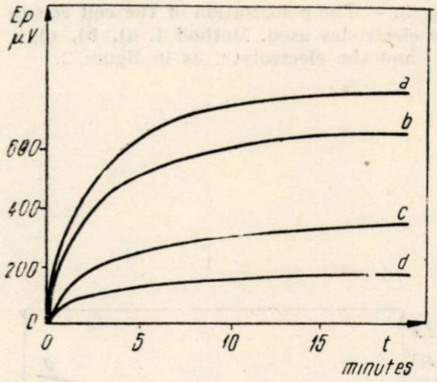


Fig. 6. — The polarization of the cell *versus* time at different current densities. Method II. Electrolyte : potassium ferrocyanide-ferricyanide. (0.4 M, 1 : 1) ; stationary platinum electrodes area approx. 5 cm². Current : a) 125 μA ; b) 100 μA ; c) 50 μA ; d) 25 μA.

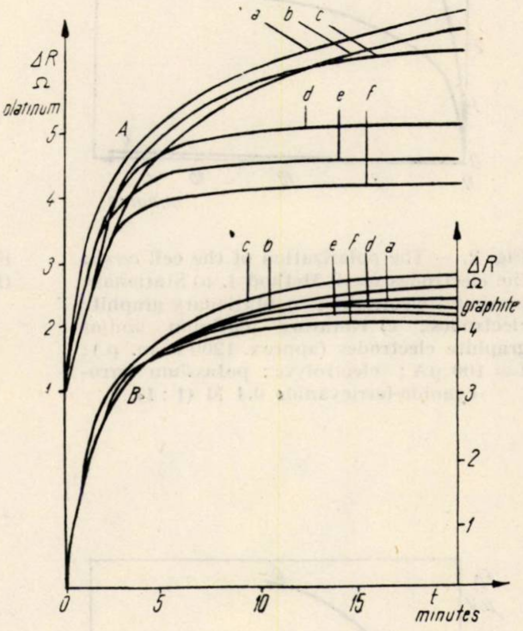


Fig. 7. — The polarization of the cell *versus* time, at different current densities. Method I. A. Stationary platinum electrodes, area approx. 5 cm² ; electrolyte : as in figure 6. B. Stationary graphite electrodes approx. 20 cm² area, a) 25 μA ; b) 50 μA ; c) 100 μA ; d) 417 μA ; e) 832 μA ; f) 1200 μA.

The curves have the same shape also for graphite electrodes, at different time of electrolysis.

4) Although earlier experiments have furnished many informations concerning the cell polarization as a function of time, (max. 20 minutes), we repeated these investigations for a longer period (5 hours) in order to obtain more conclusive data concerning the parameter time. Some data are shown in figure 9.

One can conclude that the variation of the current owing to the fine polarization of the electrodes is significant only in the first 10 or 20 minutes, and later becomes insignificant. Indeed, if we relate the variations from this period to the total variation observed within five hours, it results that 70 % of the total variation takes place in the first 10 minutes, and 80 % in the first 20 minutes. This means that one can already accomplish conductometric determinations approximately ten minutes after switching-on the current, with no significant influences on the results due to later fluctuations of the current.

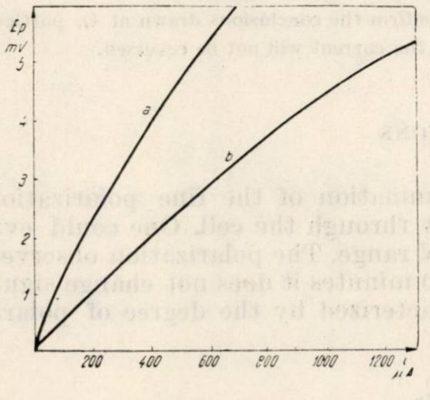


Fig. 8. — The e.m.f. of polarization *versus* current density. Stationary platinum electrodes area approx. 5 cm^2. Electrolyte : potassium ferrocyanide-ferricyanide 1 : 1, a) 0.2 M ; b) 0.4 M.

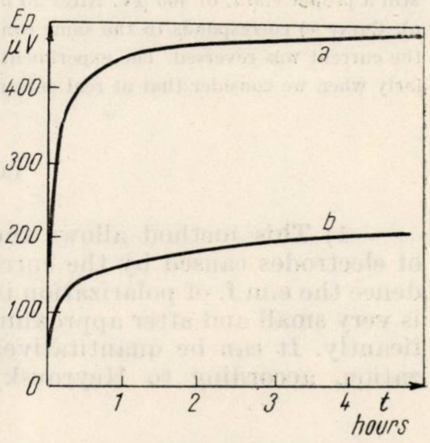


Fig. 9. — Polarization of the cell *versus* time. Method II. $i = 50$ µA. a) Stationary platinum electrodes ; b) Stationary graphite electrodes.

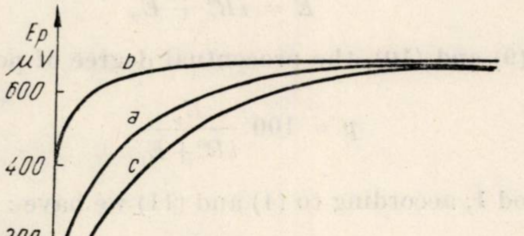


Fig. 10. — The effect of the former polarization. Explanations in text. Stationary platinum electrodes, $i = 100$ µA. Method II.

5) Nevertheless the earlier polarization (the "past") of the cell affects the accuracy of the determinations. Some data concerning this problem are represented in figure 10.

Curve *a*) : before the experiment the earlier polarization of the electrodes was removed by vigorous stirring of the electrolyte. In this case the electrolyte has a uniform distribution of the concentration on the whole surface of the electrodes, consequently the cell has no proper e.m.f. Curve *b*) : the experiment was resumed when the cell was not completely depolarized, having still a proper e.m.f. of 400 μV. After 20 minutes the system attained the same state as in case *a*). Curve *c*) corresponds to the same conditions as *b*) with the difference that before the test, the current was reversed. The experimental data confirm the conclusions drawn at 4), particularly when we consider that at real determinations the current will not be reversed.

CONCLUSIONS

1) This method allows the determination of the fine polarization of electrodes caused by the current flow through the cell. One could evidence the e.m.f. of polarization in the μV range. The polarization observed is very small and after approximately 10 minutes it does not change significantly. It can be quantitatively characterized by the degree of polarization, according to Heyrovsky [9]:

$$p = \frac{E_p}{E} \tag{9}$$

E_p is the e.m.f. of polarization of the cell and E the applied voltage. When $p=1$ the polarization is complete. Knowing E_p, E can be calculated :

$$E = iR_c^0 + E_p \tag{10}$$

By combining (9) and (10), the procentual degree of polarization will be :

$$p = 100 \frac{E_p}{iR_c^0 + E_p} \tag{11}$$

By using method I, according to (4) and (11) we have :

$$p = 100 \frac{\Delta R_1}{R_c^0 + \Delta R_1}. \tag{12}$$

Some data concerning the degree of polarization of the platinum and graphite electrodes used, calculated according to (12) for different values of i and t, are summarized in table 1.

One can see that the graphite electrode is less polarized than the platinum one.

2) The degree of polarization increases with the electrolysis time. After ten minutes this increase is not significant, confirming again that the determinations can be made after this interval.

---

[9] J. Heyrovsky and J. Kuta, "Tratat de polarografie", Edit. Acad., Bucharest, 1959, p. 21.

3) In our circuit Ohm's law is valid in the form:

$$E - E_p = iR_c^0 \tag{13}$$

The deviation from the $E = iR_c$ form is a function of the degree of polarization, i.e. of the time of electrolysis. Some experimental data are shown in figure 11.

Table 1

Degree of polarization of the electrodes *versus* time

i μA	R_c Ω	p %				Δ p % 20−11 min	E_p 20′ μV	E 20′ μV	$E-E_p$ 20′ μV
		1 min	4 min	11 min	20 min				
A. Platinum electrode									
25	82.5	5.93	9.89	12.61	14.33	2.72	345	2.41	2.06
50	82.5	5.71	9.93	13.00	13.61	0.61	650	4.78	4.13
75	82.0	5.64	10.20	13.14	13.36	0.22	950	7.10	6.15
100	81.5	5.72	10.10	12.09	12.87	0.28	1205	9.37	8.16
125	81.5	5.73	9.73	12.20	12.61	0.41	1470	11.65	10.18
208	81.5	5.67	9.75	11.44	11.56	0.12	2215	19.17	16.95
417	81.5	5.83	9.50	10.24	10.44	0.20	3960	37.86	33.90
833	81.5	5.89	8.84	9.24	9.34	0.10	7000	74.81	67.81
1250	81.5	5.62	8.07	8.32	8.38	0.06	9300	111.01	101.79
B. Graphite electrode									
25	79.80	2.80	4.20	5.06	5.45	0.39	115	2.11	1.99
50	79.80	2.74	4.65	5.22	5.69	0.40	240	4.23	3.99
100	79.50	2.75	4.33	5.47	5.92	0.45	500	8.45	7.95
125	79.60	2.86	4.10	5.52	5.97	0.45	631	10.48	9.95
417	79.10	2.89	4.18	5.16	5.38	0.22	1876	34.86	32.99
833	79.10	2.89	4.34	4.99	5.10	0.11	3540	69.51	65.99
1250	79.10	2.89	4.34	4.87	4.87	0	5062	104.02	98.95

After 10 minutes of electrolysis the deviation becomes independent of time and can be considered as a constant. If the determination is less sensitive than the present one (tens of ohms and microvolts respectively) this deviation remains unobservable and Ohm's law appears to be valid

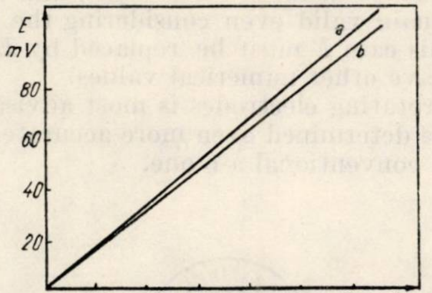


Fig. 11. — Validity of Ohm's law. Electrolyte: potassium ferrocyanide-ferricyanide 0.2 M (1 : 1); electrolysis time 20 min. a) $E = f(i)$; b) $E - E_p = f(i)$.

without a correction term. This is the case of usual determinations, as we have already stated in our previous papers. With graphite electrodes the micropolarization is even smaller and it is nearly equal to zero and independent of current density when using rotating electrodes (graphite or platinum).

4) According to equation (12) the degree of polarization depends also on the cell resistance and decreases with the increase of R_c. In our present investigations the cell resistance contained the electrode-electrolyte. If the solutions to be investigated have a greater resistance — which is nearly always the case in conductometric determinations — the degree of polarization becomes insignificant and independent of the current density and duration of electrolysis. To illustrate this, some data compiled from table 1 B, and computed for R_c^0, $R_c^0 + 100$, $R_c^0 + 500$ and $R_c^0 + 5\,000\ \Omega$ respectively are summarized in table 2.

Table 2

Degree of polarization of the graphite electrode after 20 minutes electrolysis time as a function of the cell resistance

i	R_c^0	$p\,\%$			
μA	Ω	R_c^0	$R_c^0 + 100$	$R_c^0 + 500$	$R_c^0 + 5\,000$
25	79.80	5.45	2.50	0.79	0.09
50	79.80	5.63	2.60	0.82	0.09
100	79.50	5.92	2.71	0.85	0.10
125	79.60	5.97	2.73	0.83	0.10
417	79.10	5.38	2.45	0.75	0.09
833	79.10	5.10	2.32	0.73	0.08
1250	79.10	4.87	2.21	0.69	0.08

5) The relationships deduced for $i = f(x)$ and $i = f(V)$ respectively (eq. 7[1] and 9[2]) remain valid even considering the micropolarization of the electrodes. In this case E must be replaced by $E - E_p$ and of course the constants will have other numerical values.

6) The use of rotating electrodes is most advisable, in this case the cell resistance can be determined even more accurately with the d-c technique than with the conventional a-c one.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

RECTIFICATION

Par une regrettable erreur, le tableau 2 de l'article "The Paper chromatography of inorganic substances. III" par T. Născuțiu, qui devait être placé entre les pages 992—993 a été relié entre les pages 982—983.

Les lecteurs sont priés de bien vouloir faire la rectification nécessaire.

We kindly ask our readers to take into consideration that owing to a most regrettable bookbinding error, Table 2 of the article "The Paper Chromatography of Inorganic Substances. III" by T. Năşcuţiu, that belonged between pages 992—993, has been placed after page 982.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

F 1103

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT * 1883 *

INDEX DU TOME 10, 1965

A. INDEX DES AUTEURS

Page

Ababi V. et Gh. Mihăilă, M. Cruceanu, Equilibre liquide-vapeur du système furfurol-chloroforme sous la pression atmosphérique 793

Ahmetzianov K. G. and I. C. Petrea, Study of the ratio of volume viscosity to dynamic viscosity of binary ethanol-water systems . . . 939

Albescu Ileana, voir Spacu P. 17

Almaşi Lucreţia und Andrei Hantz, Über heteroorganische Verbindungen. XXII. Die Reaktion des O,O-Diäthylnatrium - dithiophosphates mit *p*-Chlorbenzolsulfinylchlorid. 287

— und Ladislau Paskucz, Notiz über die Reaktion des O,O-Diäthylnatrium-thiophosphites mit Schwefelkohlenstoff. 301

Angelescu Emilian, voir Nicolau Claude 27

Angelescu Eugène et Gabrielle Nicolau, Recherches dans le domaine des composés d'insertion. V. Composés d'insertion en solution, formés par les acides biliaires 355

Antić-Jovanović A. and S. Ristić, Spectrochemical behaviour of lithium in various flames . . 755

Antonescu Elena, voir Popea Florica 35

— voir Spacu P. 507,843

Armeanu V. und Polixenia Costinescu, Spektrophotometrisches Studium der Verbindung des Galliums mit Kristallviolett 1271

Avram Margarete, voir Badea F. . . 1201

Avramovici S. und I. Gabe, I. Zugrăvescu, Über die Struktur der Benzalacetophenon - semicarbazone und -thiosemicarbazone 471

Ažman A., voir Hadži D. 1163

Bacaloglu R., voir Ostrogovich G.1111, 1125

Băcescu-Roman Maria, voir Balaban A. T. 865

Badea F. und S. Roşca, I. G. Dinulescu, Margarete Avram, C. D. Nenitzescu, Eliminierungsreaktionen aus 1,2-Dihalogenverbindungen. I. Eliminierungen von Brom und Bromwasserstoff aus 1,2-Dibromcycloalkanen 1201

Bădileşcu I., voir Bădilescu Simona . 103

Bădilescu Simona and Ilie Bădilescu, Hydrogen bonds. Part I. The infrared study of the strength of hydrogen bond in some polyhydroxyacetyl-benzenes 103

Balaban A. T. and C. N. Renţea, Maria Mocanu-Paraschiv, Elena Romaş, Heterocyclic organoboron compounds. III. Symmetry and coordination of spiranic substituted 3-hydroxy-2-propen-1-one, *o*-phenylene and *o*-vinylene borates 849

— and C. N. Renţea, Maria Băcescu-Roman, Heterocyclic organoboron compounds. IV. Unichelated spiroborates prepared from 2-*n*-butoxy-1,3,2,-benzodioxaborole and bidentate ligands 865

— Heterocyclic organoboron compounds. V. Novel 1, 3, 2-Dioxabora - azulene-2-spiro-2′-(1′,3′2′-benzodioxaborole) (tropophenylene spiroborate) derivatives . . 879

— voir Bratu Cristina 1001

— and Z. Simon, Aromaticity. V. Stability of monocyclic aromatic compounds 1059

Banciu M., voir Ciorănescu Ecaterina 141,161

Бараков Р. и Д. Жекова, О возможности применения визуальных спектральных методов в малых и средних литейных цехах 1195

Bărbulescu Florica, voir Murgulescu I. G. 387

— et Larissa Roller, Sur la passivité anodique de l'étain en solutions alcalines. 491

— et Gabriela Mincu-Diaconescu, D. A. Isăcescu, Études dans le domaine du furfurol.

page

XXXIV. La constante de dissociation de l'alcool furfurique déterminée par des mesures conductométriques. 599

Benkö A., voir Silberg Al. 617

Bhatnagar Mohan Vijay, Cation-exchange properties of charcoal and soil with special reference to fixation and transference of ammonium ions.I. 1231

Bîrcă-Gălăţeanu D. et C. Chiriţă, Cătălina Demetresco, Al. Mavrodin, La synthèse et l'étude spectroscopique dans l'infrarouge de la structure de nouveaux diarylsulfone-hydrazidones à effet antituberculeux. 83

— and Cătălina Demetrescu, Paraschiva Volatie, Infrared spectroscopical study of substituted diphenyl-hydroxyacetylhydrazides . 771

Bittman Silvia, voir Ceauşescu Elena 293

Bodea Cornel and Ioan Silberg, Free radicals of phenothiazine and related compounds. II. The influence of halogene atoms on the E.S.R.-spectra of halogenated phenothiazinyl radicals. 887

— and Virgil Tămaş, Gavril Neamţu, Partial syntheses of dehydro-carotenoids. III. Dehydrocarotenoids from lycopene and γ-carotene. 893

— and Valer Fărcăşan, Ioan Oprean, Azlactones of the phenotiazine series. I. The azlactones of 3-formyl-10-methyl-phenotiazine and 3-formyl-10-methyl-phenotiazine-5, 5-dioxide. 1103

Bostan N., voir Poni Margareta . . . 429

Bratu Cristina and A. T. Balaban, Electrochemistry of carbonium ions. I. Electrochemical oxidation of 1,5-diketones. 1001

Bucur Aurora, voir Ciorănescu Ecaterina 141,149,161

Budiu T., voir Duca Al. 193

Burlacu Gh. voir Ralea Radu 211

Caraculacu Georgeta, voir Stoicescu-Crivăţ Leonia 917

Caproşu Maria, voir Zugrăvescu Ion . 641

Carpov A. et I. Poinescu, I. Scondac, G. V. Cotruţ, F. Popescu, M. Dima, Polyélectrolytes à base de polymères vinyle-aliphatiques. IV. Quelques caractéristiques physicochimiques des échangeurs de cations polyène-sulfonique à base

page

de chlorure de polyvinyle 545

— voir Dima M. 559

— voir Scondac I. 659

Ceauşescu Elena et Silvia Bittman, Victoria Fieroiu, Izabela Florescu, Cornelia Ivaşcu, L'influence des impuretés dans le monomère lors de la polymérisation stéréospécifique de l'isoprène . . . 293

Chiotan C, et M. Szabo, Sur l'obtention du ^{45}Ca de grande pureté. . . 673

Chiriac G., voir Stoicescu-Crivăţ Leonia 917

Chiriţă C., voir Bîrcă-Gălăţeanu D. . 83

— voir Mavrodin Al. . . . 1009, 1025

Ciolac Sultana, voir Murgulescu I.G. 787

Ciorănescu Ecaterina and Aurora Bucur, M. Banciu, C. D. Nenitzescu, Carbonium ion reactions. I. Ring expansions during solvolysis of the 9,10-Bis (hydroxymethyl) -9,10-dihydroanthracene ditosylate. 141

— and Aurora Bucur, M. Elian, C. D. Nenitzescu, Carbonium ion reactions. II. Reversible rearrangements of some derivatives of 1 : 2, 5 : 6-dibenzocyclohepta-1,3,5-trienyl-7-methanol and 1 : 2, 5 : 6-dibenzocycloöcta-1, 3,5-triene-7-ol. 149

— and Aurora Bucur, M. Elian, M. Banciu, M. Voicu, C. D. Nenitzescu. Carbonium ion reactions. III. Recombinations in ion pairs during some rearrangements in the dibenzocycloheptatrienyl-methyl and dibenzocycloöctatrienyl systems 161

— and Angela Mihai, G. Mihai, M. Elian, C. D. Nenitzescu, Carbonium ion reactions. IV. Reversible rearrangements in the dibenzobicyclo [2.2.2.] octadiene and dibenzobicyclo [3.2.1] octadiene systems 175

Cismaru D. and J. Iordăchescu, G. Georgescu, V. Cristescu, On the formation of aluminium hydroxide. 803

— Sur la loi de formation des couches d'oxydes protectrices sur les métaux, aux températures élevées. 943

Ciurdaru Gh., voir Déneş Viorica . . 1045

Cörmöş D., voir Liteanu C. 361

Costinescu Polixenia, voir Drăgulescu G 67, 1267

— voir Armeanu V. 1271

Cotruţ G. V., voir Carpov A.. . . . 545

— voir Dima M. 559

— voir Scondac I. 659

Cristescu V., voir Cismaru D. 803

page

Cruceanu M., voir Ababi V. 793
Demetrescu Cătălina, voir Bîrcă-Gălăţeanu D. 83, 771
— voir Mavrodin Al. 1009, 1025
Deneş I. Viorica and Gh. Ciurdaru, Marcela Fărcăşan, Methylene bases of heterocycles. VII. 2-Acylmethylenebenzoselen-azolines from 2-methylacetyl-amino-1-acyl-selenophenols 1045
Dick J. und Ana Maurer, Neue Komplexverbindungen der Pyrazolonreihe. IV. 633
Dima M., voir Carpov A. 545
— et I. Scondac, G. V. Cotruţ, A. Carpov, I. Poinescu, Polyélectrolytes à base de polymères vinyle-aliphatiques. V. La structure des échangeurs de cations polyène-sulfoniques à base de chlorure de polyvinyle 559
— voir Scondac I. 659
Dinulescu I. G., voir Badea F. 1201
Dragomir Eugenia, voir Spacu P. . . 17
Drăgulescu C. und Polixenia Costinescu, Bestimmung von Gallium in Bauxiten mit Hilfe von Kristallviolett 67
— und P. Tribunescu, I. Menessy, Über komplexe Berylliumoxalate. . 407
— et P. Tribunescu, I. Menessy, Spectres infrarouges des oxalates complexes de beryllium 913
— et I. Julean, Nicoleta Vîlceanu, Sur les pyrophosphates complexes d'uranyle 809
— and T. Simonescu, Septimia Policec, Complexes of carminic acid wit hter- and tetravalent metals. I. The complex of carminic acid with thorium. 821
— and T. Simonescu, Septimia Policec. Complexes of carminic acid with ter- and tetravalent metals. II. Complexes of carminic acid with gallium and indium. . . 827
— und Polixenia Costinescu, Spektrophotometrische Bestimmung des Gallium als Tetrachlorgallat des Astrazonblaus B. 1267
Dronca E., voir Tribunescu P. . . . 439
Duca Al. et T. Budiu, Les cobaltimolybdates. Etude polarographique et chromatographique 193
Dumitrescu Violeta, voir Nicolescu I. V. 523
Elian M., voir Ciorănescu Ecaterina . 149, 161,175
— voir Ioan Viorica 185
Enea O., voir Luca C. 481
Fărcăşan Marcela, voir Deneş Viorica 1045
Fărcăşan V., voir Bodea C. 1103
Fărcaşiu D. On the isomerization of propylbenzenes with water-promoted aluminium chloride 457
Feldman D., voir Hrihorov Marta. . . 77
Fieroiu Victoria, voir Ceauşescu Elena 293
Fijałkowski J.Voies principales dans le domaine de l'analyse par spectrographie d'émmission ces dernières années en Pologne 745
Fiti Maria, La radiolyse de l'acétylène en solution. II. L'action des radiations γ sur la solution aqueuse de l'acétylène ; l'influence des ions étrangers. 377
— et Lucia Tudor, Radiolyse de l'acétylène en solution. III. L'action des radiations γ sur la solution aqueuse de l'acétylène ; le rôle de l'hydrogène et de l'oxygène dans les conditions dynamiques. . . . 1151
Florescu Isabela, voir Ceauşescu Elena 293
Fordea Cristina, voir Nicolescu I. V. 605
Frenkel Z., voir Silberg Al. 1035
Gabe I., voir Poni Margareta 429
— voir S. Avramovici 471
Ganev Pavel, voir Pryvcheva Hristina 727
Gavăt Ion, voir Isăcescu D. A. 219, 233, 257
Georgescu G., voir Cismaru D. . . . 803
Giurgiu Diana, voir Ralea Radu . . 211
Gocan S., voir Liteanu C. 1051
Gospodaru Profira, voir Vasiliu Radu 1137
Greff Aura, voir Murgulescu I. G. . . 387
Grigorovici Aurora, voir Năşcuţiu T. 449
Gruia Maria, voir Nicolescu Ala . . 1255
Gruia Maria, voir Nicolescu I. V. . . 523
Hadži D., J. Jan, A. Ažman, and S. Oblak, Structural factors influencing the NH stretching frequencies 1163
— et J. Jan, Stéréochimie des hydrazones : la vibration de valence du groupement NH 1183
Hamburg Erica, Deformationsschwingungen der Amingruppen in Anilin-Komplexen 779
Hantz Andrei, voir Almaşi Lucreţia . 287
Hodoşan Francisc and Alexandra Pop-Gocan, Nicolae Şerban, Syntheses starting from hyodesoxycholic acid. 97
— and Nicolae Şerban, Infrared absorption of the steroidal $\Delta^{3,5}$-dienic system in the region 400—1000 cm^{-1} 467

page

Hrihorov Marta and D. Feldman, Cr. Simionescu, Researches on acrylonitrile photopolymerization in the presence of some lanthanides. . . . 77

Ioan Viorica and Margareta Popovici, Elena Moşanu, M. Elian, C. D. Nenitzescu, Syntheses of tricyclic ketones containing a cyclopropane ring. 185

Ionescu Ion, voir Isăcescu D. 233

Ionescu Maria, voir Văgăonescu Maria 537
— voir Mager Sorin 649

Iordăchescu J., voir Cismaru D. . . . 803

Iordanov N., voir Krasnobaeva N. . 1189

Iorga N., voir Poni Margareta 429

Iosif E., voir Luca C. 481

Iosif Ileana, voir Schneider I. A. . . 1225

Isăcescu A. Dimitrie and Ion Gavăt, Călin Stoiceescu, Cecilia Vass, Ileana Petruş, Studies on furfural. XXVI. Compounds resulted from furfural with acetone condensation 219
— and Ion Gavăt, Ion V. Ionescu, Călin Stoicescu, Studies on furfural. XXVII. Controlled synthesis of furfural-acetone monomers . . . 233
— and Ingrid Rebedea, Studies on furfural. XXVIII. Studies on determination of mono- and difurfurylidene-acetone by spectrophotometry in ultraviolet 245
— and Ion Gavăt, Victoria Ursu, Studies on furfural. XXIX. The structure of mono- and difurfurylidene acetone polymers 257
— voir Murgulescu G. Ilie . . 269,583
— and Ingrid Rebedea, Studies on furfural. XXXIII. The rate of formation of mono- and difurfurylidene acetone during the synthesis of „FA monomer". 591
— voir Bărbulescu Fl. 599

Ivan Eugenia, voir Spacu P. 837

Ivaşcu Cornelia, voir Ceauşescu Elena 293

Jan J., voir Hadži D. 1163

Julean I., voir Drăgulescu C. 809

Kékedy L., voir Musznay Cs. 1285

Kiss-Imreh G., voir Ripan Raluca . .399,965

Kirrmann A. et Lya Wartski-Froim, Cyclisations par l'intermédiaire de sels d'oxonium 1277

Kovács I., Rotation fine structure of some terms in diatomic molecules . . 1173

Краснобаева. Н. и Н. Йорданов, Влияние различной газовой среды на интенсивность спектральных линий рения . 1189

Lepădatu C. I., — On the electronic spectra of *trans* $[Ma_4 b_2]$ complexes 1093
voir Spacu P.. 59

Liteanu Candin et Dan Macarovici, Doina Sîrbu, La solubilité du sulfate de calcium ($CaSO_4 . 2H_2O$) dans des solutions d'acide azotique, azotate de calcium et acide phosphorique. 323
— und D. Cörmöş, Beiträge zum Problem der Äquivalenzpunktbestimmung. VII. Über die Präzision der Äquivalenzpunktbestimmung bei der physikalisch-chemischen linearen Titration mit Hilfe der analytischen Methode und der Methode der kleinsten Quadrate 361
— et Maria Mioşcu, L'utilisation des membranes pour déterminer le point d'équivalence. I. La membrane de papier parchemin imprégné de $BaSO_4$ pour titrer par neutralisation les acides et les bases fortes. 903
— et S. Gocan, Thermochromatographie sur papier. VI. Séparation des acides aminés : histidine et acide aspartique. 1051

Lorber Leo, Eine Methode zur Anwendung von Photopapier und Film in der Spektralanalyse. Spektralanalyse in der Medizin, Biologie und Technik. 765

Luca C. und E. Iosif, Gr. Popa, O. Enea, Benützung der Glaselektrode zur Bestimmung der mittleren Salzsäureaktivitätskoeffizienten in Methanol-Wasserlösungen. 481

Macarovici Const. Gh. et M. Străjescu. Sur l'obtention de l'oxyde de magnésium à partir de la dolomite à l'aide du bioxyde de carbone en régime écumant et de barbotage. . . 979

Macarovici Dan, voir Liteanu Candin 323

Mager Sorin et Maria Ionescu, Réactions photochimiques dans la série des dérivés des *o*-nitro-benzylidène-acétals. XXI. L'acétalisation de l'*o*-nitro-benzaldéhyde par les 1 :2--*o*-isopropylidène-mioinositol, épi-inositol et (—) inositol 649

Maior O., voir Mantsch H. 1245

Mantsch H. and O. Maior, Infrared absorption spectra of heterocyclic sulphones (Phenoxanthün-S,S-Dioxides)1245

Matić J. S. and D. S. Pešić, Spectrographic analysis of molybdenum

page

using a discharge tube with a hollow cathode. 733

Maurer Ana, voir Dick J. 633

Mavrodin Al., voir Bîrcă-Gălățeanu D. 83

— et Cătălina Demetrescu, C. Chiriță, Irina Predescu, Nouveaux composés à action parasympathicolytique dans la classe des esters carbamiques *ortho* - substitués 1009

— et Cătălina Demetrescu, C. Chiriță, Recherches dans la classe des uréthanes N-(diphénylsulfonyl)-*o*-alkylarylés. Synthèse de nouveaux composés cancérolytiques. . 1025

Mavrodin Maria, voir Spacu P. 421, 425,973

— voir Popea Florica 35

Menessy I., voir Drăgulescu C. . . . 407,913

Mihai Angela, voir Ciorănescu Ecaterina 175

Mihai G., voir Ciorănescu Ecaterina . 175

Mihăila Gh., voir Ababi V. 793

Mincu-Diaconescu Gabriela, voir Bărbulescu Fl. 599

Mioșcu Maria, voir Liteanu Candin 903

Mocanu Paraschiv Maria, voir Balaban A. T. 849

Moșanu Elena, voir Ioan Viorica . . 185

Murgulescu G. Ilie and Tatiana Oncescu, Kinetics and mechanism of thermal decomposition of Mn(III) complex oxalates in solution. . . . 3

— et Șt. Zuca, Viscosité des sels individuels à l'état fondu. III. . . . 123

— et Șt. Zuca, Viscosité des mélanges binaires des sels fondus. Les systèmes : $KCl + NaCl$, $KCl + KBr$, $PbBr_2 + KBr$. 129

— and D. A. Isăcescu, E. Tomuș, Florentina Tomuș, Studies on furfural. XXX. Heat of resinification of furfural, mono- and difurfurylidene acetone and of "FA monomer" in acid catalysis. 269

— et E. I. Segal, Les coefficients préexponentiels des constantes de vitesse correspondant à l'ordre zéro pour les réactions endothermiques de décomposition en systèmes solide-gaz. 307

— et Florica Bărbulescu, Aura Greff, Sur la conductibilité de l'acide chlorhydrique dans des mélanges d'alcool-eau (Note préliminaire) . . 387

— et E. I. Segal, Cinétique de la déshydratation des cristaux-hydratés (IV). La déshydratation du tétraborate de sodium décahydraté . . 393

page

— and D. A. Isăcescu, E. Tomuș, Florentina Tomuș, Studies on furfural. XXXII. The effect of temperature on the resinification of acetone-furfural monomers 583

— and O. Radovici, Sultana Ciolac, Potentiostatic behaviour of a low alloy steel in alkaline solutions. 787

Musznay Cs. and L. Kékedy, Direct current conductometry with nonpolarizable external electrodes. III. Fine polarization of the electrodes. 1285

Născuțiu T. and Aurora Grigorovici, Paper chromatographic separation of tantalum, niobium and hafnium, 449

— The paper chromatography of inorganic substances. III. The R_F values of inorganic ions in ethanol-mineral acids. 989

Neamțu Gavril, voir Bodea C. . . . 893

Nenitzescu C. D., voir Ciorănescu Ecaterina 141, 149, 161, 175

— voir Ioan Viorica. 185

— voir Răileanu Dan 339

— voir Badea F.. 1201

Niac G., voir Văgăonescu Maria . . 537

Nicolau Claude and Emilian Angelescu, Electron spin resonance investigations on soluble organo-metallic catalysts. 27

— Magnetic and catalytic investigations of some supported platinum catalysts. 923

Nicolau Gabrielle, voir Angelescu Eugène 355

Nicolescu Ala et Maria Gruia, La variation de certaines propriétés texturales de l'alumine en fonction de l'additif tensio-actif utilisé dans sa préparation 1255

Nicolescu I. V. and Olga Șerban, Ethylation of benzene with alkylaluminium halides and alkyl halides catalysts. 515

— and Maria Gruia, A. Papia, Violeta Dumitrescu, Promoted chromia-alumina catalysts. I. Acidity, extent of surface oxidation, magnetic susceptibility and the mechanism of n-octane dehydrocyclization 523

— et Antoaneta Suceveanu, Cristina Fordea, Le mécanisme de formation du complexe Π ($PdCl_2$-éthylène) pendant l'oxydation de l'éthylène à l'acétaldéhyde 605

Oblak S., voir Hadži D. 1163

page

Oncescu Tatiana, voir Murgulescu G. Ilie 3

Oprean I., voir Bodea C. 1103

Ostrogovich G. und R. Bacalogu, Die Kinetik der Thermolyse von Harnstoff und der darauffolgenden Umwandlungen. II. Reaktionsmechanismus der Bildung von Guanidin, Ammelid, Ammelin und Melamin durch die Thermolyse des Harnstoffs als solcher 1111

— und R. Bacaloglu, Die Kinetik der Thermolyse von Harnstoff und der darauffolgenden Umwandlungen. III. Thermodynamische und kinetische Analyse der Desammonierung und der Deshydratation des Harnstoffs in seiner Schmelze und Mechanismus dieser primären Reaktionen 1125

Pánczél I. A., voir Silberg Al. 617

Papia A., voir Nicolescu I. V. 523

Paskucz L., voir Almași Lucreția . . 301

Pentchéva E. et T. Z. Stoïanova, Sur le dosage spectral de faibles concentrations de rubidium et de césium dans des roches, des minéraux et des eaux naturelles 741

Petrea I. C., voir Ahmetzianov K. G. 939

Petri E., voir Szako J. 571

Petrovanu Magda, voir Zugrăvescu I. 641

Petruș Ileana, voir Isăcescu A. Dimitrie 219

Pešić D. S., voir Matić J. S. 733

Ploștinaru Silvia, voir Spacu P. 35, 507, 843

Plško E., Die Abweichungen von der normalen Fehlerverteilung der spektrochemischen Analyse . . . 695

Poinescu I., voir Carpov A.. 545

— voir Dima M. 559

— voir Scondac I. 659

Policec Septimia, voir Drăgulescu C. 821,827

Poni Margareta et N. Iorga, M. Bostan, I. Gabe, Sels complexes avec l'acide 5-nitrobarbiturique. III. Complexes de l'acide 5-nitrobarbiturique avec le cérium et des bases pyridiniques 429

Popa Gr., voir Luca C. 481

Popea Florica und Maria Mavrodin, Elena Antonescu, Silvia Ploștinaru, Physikalisch-chemisches Studium des Systems Uranylnitrat-Schleimsäure 35

— voir Spacu P. 39, 47, 53,59

Popescu F., voir Carpov A. 545

Popovici Margareta, voir Ioan Viorica 185

Popovici Vasile, Nouvelle méthode pour déterminer le poids moléculaire des liquides. 961

Pop-Gocan Alexandra, voir Hodoșan Francisc 97

Predescu Irina, voir Mavrodin Al. . 1009

Прывчева Христина и Павел Ганев, Спектроаналитическое определение свинца, меди и цинка 727

Purdela D., Relation of P^{31} n.m.r. chemical shift to the hybridization and net electronic charge of the phosphorus atom.. 949

Radovici O., voir Murgulescu I. G. . . 787

Rauhut U., voir Tilch J. 691

Răileanu Dan and C. D. Nenitzescu, Synthesis of 5-hydroxyindoles. I. Derivatives of 2-phenyl-5-hydroxyindole 339

Ralea Radu et Gheorghe Burlacu, Diana Giurgiu, La polarographie de la réaction d'aquatation de quelques ions complexes diacidotétrammino Co(III). 211

Rebedea Ingrid, voir Isăcescu Dimitrie 245

Rențea C. N., voir Balaban A. T. . 849,865

Reutov O. A., voir Susan A. B. 625

Ripan Raluca et Z. Székely, G. Kiss-Imreh. La variation de l'indice de réfraction des solutions aqueuses de $UO_2(NO_3)_2$ 399

— et Gabriela Kiss-Imreh, Z. Székely, L'étude du système acide-borique-salicylaldoxyme en solutions aqueuses 965

Ristić S., voir Antić-Jovanović A. . . 755

Roller Larissa, voir Bărbulescu Fl. . 491

Romaș Elena, voir Balaban A. T. . . 849

Roșca S., voir Badea F. 1201

Rucinschi Eugenia, voir Zugrăvescu I. 641

Schneider I. A. und I. Iosif, Die thermische Zersetzung von Methan in Gegenwart von Äthylen und Acethylen 1225

Scondac I., voir Carpov A. 545

— voir Dima M. 559

— et Ignat Poinescu, A. Carpov, Gh. V. Cotruț, M. Dima, Polyélectrolytes à base de polymères vinylealiphatiques. VI. Relations entre la structure et certaines caractéristiques des échangeurs de cations polyène-sulfoniques à base de chlorure de polyvinyle 659

Segal E., voir Murgulescu I. G. . . 307, 393

Silberg Alexandru und András Bekö, I. Attila Pánczél, Thiazole. XII.

page

Nitrierungsreaktion in der Phenylthiazolreihe 617
— und Adriana Ursu, Thiazole. XIII. Herstellung und Eigenschaften von 2-Halogen-4-halomethylthiazolen 897
— et Z. Frenkel, Quelques considérations sur le mécanisme de la réaction Lehmstedt-Tănăsescu 1035
Silberg Ioan, voir Bodea C. 887
Simionescu Cr., voir Hrihorov Marta 77
Simonescu T., voir Drăgulescu C. . 821,827
Simon Z. voir Balaban A. T. 1059
Sîrbu Doina, voir Liteanu Candin . . 323
Spacu P. und Ileana Albescu, Eugenia Dragomir, Refraktometrisches Studium der Bildung der Ytterbiumhalogenidkomplexe in wäßriger Lösung 17
— und Florica Popea, Constanţa Tohăneanu, Spektrophotometrisches und konduktometrisches Studium der Systeme : UO_2^{2+} — CH_2ClCOO^- ; UO_2^{2+} — $CHCl_2COO^-$; UO_2^{2+} — CCl_3COO^- 39
— und Florica Popea, Constanţa Tohăneanu, Spektophotometrisches und konduktrometrisches Studium des Systems UO_2^{2+} — CH_2BrCOO^- 47
— und Florica Popea, Constanţa Tohăneanu, Spektophotometrisches und konduktometrisches Studium des Systems UO_2^{2+} — CH_2JCOO^- 53
— und Florica Popea, C. Lepădatu und Constanţa Tohăneanu, Der Induktiveffekt der Halcgene auf die Beständigkeit in väßriger Lösung der Uranylionenverbidungen mit einigen Halogenderivaten der Essigsäure 59
— and Maria Mavrodin, Gravimetric determination of rare earths with dioximaleic acid 421
— and Maria Mavrodin, A method for separating the rare earths from uranium, iron and manganese 425
— and Elena Antonescu, Silvia Ploştinaru, Über einige Samarium-, Gadolinium- und Erbium-Verbindungen mit verschiedenen organischen Säuren 507
— and Eugenia Ivan, Formation of complex erbium halides by refractometry in aqueous solutions 837
— and Elena Antonescu, Silvia Ploştinaru, Spectrometric determination of rare earths with 3-(p-sulphophenyl-azo) - 1,8 - dihydroxynaphthalene - 3,6 - disulphonic acid (SPADNS) 843
— et Maria Mavrodin, Composés nouveaux de l'ytterbium avec des acides organiques. 973
Stanciu Florica, voir Vîlcu Rodica . . 499
Stoïanova T. Z., voir Pentchéva E. . 741
Stoicescu Călin, voir Isăcescu A. Dimitrie 219, 233
Stoicescu-Crivăţ Leonia et G. Chiriac, Georgeta Caraculacu, I. Zugrăvescu, Synthèses de polyamides par l'ouverture du cycle oxazolonique. 917
Străjescu M., voir Macarovici Const. Gh. 979
Suceveanu Antoaneta, voir Nicolescu I. V. 605
Susan A. B. et O. A. Reutov, Synthèse de dérivés fonctionnels marqués au tritium du radical propyle 625
Sushchinski M. M., voir Zubov V. A. . 685
Szakó J. und E. Petri, Über die Stabilität der Silbercyanokomplexe . 571
Szabó M., voir Chiotan C. 673
Székely Z., voir Ripan Raluca . . . 399
Szotiory Ladislau, voir Várhelyi Csaba 1049
Şerban N., voir Hodoşan Francisc . . 97, 467
Şerban Olga, voir Nicolescu I. V. . . 515
Shuvalov I. K., voir Zubov V. A. . . . 685
Tămaş Virgil, voir Bodea C. 893
Tătaru Sever, Intensification du processus de la dissolution de l'or dans les solutions cyanhydriques à l'aide des résines échangeuses d'ions 995
— L'influence de certains ions sur l'adsorption de l'uranium par les résines échangeuses d'ions. 1143
Teoreanu I. Zum Mechanismus der Bindemittelerhärtung 329
Tilch J. und U. Rauhut, F. Walter, Analyse des Rubins nach der Methode der Atomabsorption . . . 691
Todorović Marija, voir Vucanović Vladimir 679
Tohăneanu Constanţa, voir Spacu P. 39, 47, 53, 59
Tomuş E., voir Murgulescu I. G. . . . 269
Tomuş Florentina, voir Murgulescu I. G. 269
Tribunescu P., voir Drăgulescu C. 407, 913
— und E. Dronca, IR-Spektren der Silber- und Thalium-Kobalt (III)-cyanide. 439
Tudor Lucia, voir Fiti Maria 1151
Ursu Adriana, voir Silberg A . . . 897

page

Ursu Victoria, voir Isăcescu Dimitrie 257

Văgăonescu Maria und G. Niac, Maria Ionescu, Untersuchung des N-(2,4-Dinitrophenyl)-pyridiniumchlorids 537

Vajgand Vilim, voir Vucanović Vladimir 679

Várhelyi Csaba und Ladislau Szotyori, Kobalt (III)-komplexe mit 1,2-Cyclopentandiondioxim und 1,2-Cyclohexandiondioxim (Präliminarmilteilung) 1049

Vasiliu Radu et Profira Gospodaru, Sur la structure du polyacrylonitrile obtenu en solutions concentrées de chlorure stannique 1137

Vass Cecilia, voir Isăcescu A. Dimitrie 219

Vîlceanu Nicoleta, voir Drăgulescu C. 809

Vîlcu Rodica and Florica Stanciu, Differential cryoscopy in ternary system. 499

Voicu M., voir Cioränescu Ecaterina 161

Volatie Paraschiva, voir Bîrcă-Gălățeanu D. 771

page

Vucanović Damjana, Über die radiale Verteilung der Teilchendichten im Bogenplasma 719

Vucanović Vladimir und Vilim Vajgand, Marija Todorović, Ein Verfahren zur spektrochemischen Lösungsanalyse mit gleichzeitiger elektrolytischer Trennung 679

Walter F., voir Tilch J. 691

Wartski-Froim Lya, voir Kirrmann Albert 1277

Zimmer Karoly, Verschiedene Verfahren zur Aufstellung der Schwärzungskurve 707

zhékova D. voir Barahov R. . . . 1195

Зубов В. А. и М. М. Сушинскии, И. К. Шувалов, Исследование вынужденного комбинационного рассеяния 685

Zuca Șt., voir Murgulescu I. G. . .123, 129

Zugrăvescu I., voir Avramovici S. . 471
- — voir Stoicescu-Crivăț Leonia . 917
- — and Magda Petrovanu, Eugenia Rucinschi, Maria Caproșu, Synthesis of pyridazine and benzopyridazine derivatives. III 641

B. INDEX DES SUJETS

CHIMIE PHYSIQUE

ABSORPTION ATOMIQUE
- — Analyse des Rubins nach der Methode der Atomabsorption. J. Tilch, U. Rauhut und F. Walter 691

ANALYSE SPECTROCHIMIQUE
- — Ein Verfahren zur spektrochemischen Lösungsanalyse mit gleichzeitiger elektrolytischer Trennung. Vladimir Vukanović, Vilim Vajgand und Marija Todorović . 679
- — Die Abweichungen von der normalen Fehlerverteilung der spektrochemischen Analyse. E. Plško 695
- — Спектроаналитическое определение свинца, меди и цинка. Христина Прывчева и Павел Ганев 727
- — Spectrographic analysis of molybdenum using a discharge tube with a hollow cathode. J. S. Matić and S. D. Pešić 733
- — Sur le dosage spectral de faibles concentrations de rubidium et de césium dans des roches, des minéraux et des eaux naturelles. E. Pentchéva et T. Z. Stoïanova 741
- — Spectrochemical behaviour of lithium in various flames. A. Antić Jovanović and S. Ristić . . . 755
- — Eine Methode zur Anwendung von Photopapier und Film in der Spektralanalyse. Spektralanalyse in der Medizin, Biologie und Technik. Leo Lorber 765

CATALYSEURS
- — Magnetic and catalytic investigations of some supported platinum catalysts. Claude Nicolau . . 923

CINÉTIQUE
- — Kinetics and mechanism of thermal decomposition of Mn (III) complex oxalates in solution. Ilie G. Murgulescu and Tatiana Oncescu 3
- — Les coefficients préexponentiels des constantes de vitesse correspondant à l'ordre zéro pour les réactions endothermiques de décomposition en systèmes solide-gaz. I. G. Murgulescu et E. I. Segal 307
- — Cinétique de la déshydratation des cristaux-hydratés (IV). La deshydratation du tétraborate de

page

sodium décahydraté. I. G. Murgulescu et E. Segal 393

— On the formation of aluminium hydroxide. D. Cismaru, J. Iordăchescu, G. Georgescu and V. Cristescu 803

— Die Kinetic der Thermolyse von Harnstoff und der darauffolgenden Umwandlungen. II. Reaktionsmechanismus der Bildung von Guanidin, Ammelid, Ammelin und Melamin durch die Thermolyse des Harnstoffs als solcher. G. Ostrogovich und R. Bacaloglu . . 1111

— Die Kinetik der Thermolyse von Harnstoff und der darauffolgenden Umwandlungen. III. Thermodynamische und kinetische Analyse der Desammonierung und der Deshydratation des Harnstoffs in seiner Schmelze und Mechanismus dieser Primärreaktionen. G. Ostrogovich und R. Bacaloglu 1125

— Die thermische Zersetzung von Methan in Gegenwart von Äthylen und Acethylen. I. A. Schneider und I. Iosif 1225

CHIMIE PHYSIQUE DES MACROMOLÉCULES

— Studies on furfural. XXVI. Compounds resulted from furfural with acetone condensation. Dimitrie A. Isăcescu, Ion Gavăt, Călin Stoicescu, Cecilia Vass and Ileana Petruș. 219

— Studies on furfural. XXVII. Controlled synthesis of furfural-acetone monomers. Dimitrie A. Isăcescu, Ion Gavăt, Ion V. Ionescu and Călin Stoicescu . . . 233

— Studies on furfural. XXVIII. Studies on determination of mono- and difurfurylidene acetone by spectrophotometry in ultraviolet. Dimitrie A. Isăcescu and Ingrid Rebedea 245

— Studies on furfural. XXIX. The structure of mono- and difurfurylidene acetone polymers. Dimitrie A. Isăcescu, Ion Gavăt and Victoria Ursu 257

— Studies on furfural. XXX. Heat of resinification of furfural, mono- and difurfurylidene acetone and of "FA monomer", in acid catalysis. I. G. Murgulescu, D. A. Isăcescu, E. Tomuș and Florentina Tomuș 269

page

— Studies on furfural. XXXII. The effect of temperature on the resinification of acetone-furfural monomers. I. G. Murgulescu, D. A. Isăcescu, E. Tomuș and Florentina Tomuș 583

— Studies on furfural. XXXIII. The rate of formation of mono- and difurfurylidene acetone during the synthesis of "FA-monomer". D. A. Isăcescu and Ingrid Rebedea. 591

— Etudes dans le domaine du furfurol. XXXIV. La constante de dissociation de l'alcool furfurique déterminée par des mesures conductométriques. Fl. Bărbulescu, Gabriela Mincu-Diaconescu et D. A. Isăcescu 599

CHROMATOGRAPHIE

— Paper chromatographic separation of tantalum, niobium and hafnium. T. Nășcuțiu and Aurora Grigorovici 449

— The paper chromatography of inorganic substances. III. The R_F-values of inorganic ions in ethanol-mineral acids. T. Nășcuțiu . . 989

— Thermochromatographie sur papier. VI. Séparation des acides aminés : histidine et acide aspartique. C. Liteanu et S. Gocan . . 1051

COLLOÏDES

— Recherches dans le domaine des composés d'insertion. V. Composés d'insertion en solution, formés par les acides biliaires. Eugène Angelescu et Gabrielle Nicolau 355

— La variation de certaines propriétés texturales de l'alumine en fonction de l'additif tensio-actif utilisé dans sa préparation. Ala Nicolescu et Maria Gruia 1255

CORROSION

— Potentiostatic behaviour of a low alloy steel in alkaline solution. I. G. Murgulescu, O. Radovici and Sultana Ciolac 787

— Sur la loi de formation des couches d'oxydes protectrices sur les métaux aux températures élevées. D. Cismaru 943

CRYOSCOPIE

— Differential cryoscopy in thernary system. Rodica Vîlcu and Florica Stanciu 499

page

ÉLECTROCHIMIE

— Sur la conductibilité de l'acide chlorhydrique dans des mélanges d'alcool-eau (Note préliminaire). I. G. Murgulescu, Florica Bărbulescu et Aura Greff 387

— Sur la passivité anodique de l'étain en solutions alcalines. Florica Bărbulescu et Larisa Roller 491

ÉQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR

— Equilibre liquide-vapeur du système furfurol-chloroforme sous la pression atmosphérique. V. Ababi, Gh. Mihăilă et M. Cruceanu . 793

POIDS MOLÉCULAIRE

— Nouvelle méthode pour déterminer le poids moléculaire des liquides. Vasile Popovici 961

SELS FONDUS

— Viscosité des sels individuels à l'état fondu. III. I. G. Murgulescu et Şt. Zuca 123

— Viscosité des mélanges binaires des sels fondus. Les systèmes : $KCl + NaCl$, $KCl + KBr$, $PbBr_2 + KBr$. I. G. Murgulescu et Şt. Zuca 129

SPECTRES D'ÉMISSION

— Verschiedene Verfahren zur Aufstellung der Schwärzungskurve. Karoly Zimmer 707

— Über die radiale Verteilung der Teilchendichten im Bogenplasma. Damjana Vucanović 719

— Voies principales dans le domaine de l'analyse par spectrographie d'émission ces dernières années en Pologne. J. Fijałkovski 745

— Влияаие различной « азовой среды на интенсивность спектральных линий рения. Краснобаева Н. и Н. Йорданов 1189

SPECTRES DE RÉSONANCE

— Electron spin resonance investigations on soluble organometallic catalysts. Claude Nicolau and Emilian Angelescu 27

SPECTRES ÉLECTRONIQUES

— On the electronic spectra of *trans*-$[Ma_4b_2]$ complexes. C. I. Lepădatu 1093

SPECTRES INFRAROUGES

— IR-Spektren der Silber- und Thallium-Kobalt (III)-cyanide. P. Tribunescu und E. Dronca . . . 439

— La synthèse et l'étude spectroscopique dans l'infrarouge de la structure de nouveaux diarylsulfone-hydrazidones à effet antituberculeux. D. Bîrcă-Gălăţeanu, C. Chiriţă, Cătălina Demetrescu et Al. Mavrodin 83

— Hydrogen bonds. Part I. The infrared study of the strength of hydrogen bond in some polyhydroxyacetyl-benzenes. Simona Bădilescu and Ilie Bădilescu 103

— Spectres infrarouges des oxalates complexes de beryllium. C. Drăgulescu, P. Tribunescu et I. Menessy 913

— Infrared spectroscopical study of substituted diphenyl-hydroxyacetylhydrazides. D. Bîrcă-Gălăţeanu, Cătălina Demetrescu and Paraschiva Volatie 771

— Deformationsschwingungen der Amingruppen in Anilin-Komplexen. Erika Hamburg 779

— Structural factors influencing the NH stretching frequencies. D. Hadži, J. Jan, A. Ažman and S. Oblak 1163

— Stéréochimie des hydrazones : la vibration de valence du groupement NH. D. Hadži et J. Jan . 1183

— Infrared absorption spectra of heterocyclic sulphones (Phenoxanthiin-S,S-Dioxides). H. Mantsch and O. Maior 1245

SPECTRES RAMAN

— Исследование вынужденного комбинационного рассеяния В. А. Зубов, М. М. Сущинский и И. К. Шувалов. 685

SPECTRES VISIBLES

— О возможности применения визуальных спектральных методов в малых и средних литейных цехах. Р. Бараков и Д. Жекова 1195

— Spektrophotometrisches Bestimmung des Galliums als Tetrachlorgallat des Astrazonblaus B. C. Drăgulescu und Polixenia Costinescu. 1267

— Spektrophotometrisches Studium der Verbindung des Galliums mit Kristallviolett. V. Armeanu und Polixenia Costinescu . . . 1271

page

SPECTROSCOPIE DES MOLÉCULES DIATOMIQUES

—Rotation fine structure of some terms in diatomic molecules. I. Kovács 1173

STRUCTURE ATOMIQUE

— Relation of P^{31} n.m.r. chemical shift to the hybridization and net electronic charge of the phosphorus atom. D. Purdela 949

VISCOSITÉS

— Study of the ratio of volume viscosity to dynamic viscosity of binar ethanol-water system. K. G. Ahmetzianov and I. C. Petrea . . 939

CHIMIE INORGANIQUE

CHIMIE ANALYTIQUE

— Bestimmung von Gallium in Bauxiten mit Hilfe von Kristallviolett. Coriolan Drăgulescu und Polixenia Costinescu 67

— Beiträge zum Problem der Äquivalenzpunktbestimmung. VII. Über die Genauigkeit der Äquivalenzpunktbestimmung bei der physikalisch-chemischen linearen Titration mit Hilfe der analytischen Methode und der Methode der kleinsten Quadrate. C. Liteanu und D. Cörmös 361

— Benützung der Glaselektrode zur Bestimmung der mittleren Salzsäureaktivitätskoeffizienten in Methanol-Wasserlösungen. C. Luca, E. Iosif, Gr. Popa und O. Enea . 481

— L'utilisation des membranes pour déterminer le point d'équivalence. I. La membrane de papier parchemin imprégné de $BaSO_4$ pour titrer par neutralisation les acides et les bases fortes. Candin Liteanu et Maria Mioșcu 903

COMBINAISONS COMPLEXES

— Über komplexe Berylliumoxalate. C. Drăgulescu, P. Tribunescu und I. Menessy 407

— Sels complexes avec l'acide 5-nitrobarbiturique. III. Complexes de l'acide 5-nitrobarbiturique avec le cérium et des bases pyridiniques. Margareta Poni, N. Iorga, M. Bostan et I. Gabe 429

— Über die Stabilität der Silbercyanokomplexe. J. Szakó und E. Petri 571

— Sur les pyrophosphates complexes d'uranyle. C. Drăgulescu, I. Julean et Nicoleta Vîlceanu . . 809

— Complexes of carminic acid with ter- and tetravalent metals. I. The complex of carminic acid with thorium. C. Drăgulescu, T. Simonescu and Septimia Policec . . . 821

— Complexes of carminic acid with ter- and tetravalent metals. II. Complexes of carminic acid with gallium and indium. C. Drăgulescu, T. Simonescu and Septimia Policec 827

— Kobalt(III)-komplexe mit 1,2-Cyclopentandiondioxim und 1,2-Cyclohexandiondioxim. (Präliminarmitteilung). C. Várhelyi und L. Szotyori 1049

ÉTUDES RÉFRACTOMÉTRIQUES

— Refraktometrisches Studium der Bildung der Ytterbiumhalogenidkomplexe in wäßriger Lösung. P. Spacu, Ileana Albescu und Eugenia Dragomir 17

— La variation de l'indice de réfraction des solutions aqueuses de $UO_2(NO_3)_2$. Raluca Ripan, Z. Székely et G. Kiss-Imreh 399

— L'étude du système acide borique-salicylaldoxyme en solutions aqueuses. Raluca Ripan, Gabriela Kiss-Imreh et Z. Székely 965

ÉTUDES SPECTROPHOTOMÉTRIQUES ET CONDUCTOMÉTRIQUES

— Physikalisch-chemisches Studium des Systems Uranyl-Nitrat-Schleimsäure. Florica Popea, Maria Mavrodin, Elena Antonescu und Silvia Ploștinaru . . 35

— Spektrophotometrisches und konduktometrisches Studium der Systeme : $UO_2^{2+} - CH_2ClCOO^-$; $UO_2^{2+} - CHCl_2COO^-$; $UO_2^{2+} - CCl_3COO^-$. P. Spacu, Florica Popea und Constanța Tohăneanu 39

— Spektrophotometrisches und konduktometrisches Studium des Systems $UO_2^{2+} - CH_2BrCOO^-$.

page

P. Spacu, Florica Popea und Constanţa Tohăneanu 47

— Spektrophotometrisches und konduktometrisches Studium des Systems $UO_2^{2+}-CH_2JCOO^-$. P. Spacu, Florica Popea und Constanţa Tohăneanu 53

— Der Induktiveffekt der Halogene auf die Beständigkeit in wäßriger Lösung der Uranylionenverbindungen mit einigen Halogenderivaten der Essigsäure. P. Spacu, Florica Popea, C. Lepădatu und Constanţa Tohăneanu 59

— Direct current conductometry with non-polarizable external electrodes. III. Fine polarization of the electrodes. C. S. Muzsnay and L. Kékedy 1285

LANTHANIDES

— A method for separating the rare earths from uranium, iron and manganese. P. Spacu and Maria Mavrodin 425

— Gravimetric determination of rare earths with dioxymaleic acid. P. Spacu and Maria Mavrodin . . 421

— Über einige Samarium-, Gadolinium- und Erbium-Verbindungen mit verschiedenen organischen Säuren. P. Spacu, Elena Antonescu und Silvia Ploştinaru . 507

— Formation of complex erbium halides by refractometry in aqueous solutions. P. Spacu and Eugenia Ivan 837

— Spectrometric determination of rare earths with 3-(*p*-sulphophenyl-azo)-1,8 dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid (SPADNS). P. Spacu, Elena Antonescu and Silvia Ploştinaru 843

— Composés nouveaux de l'ytterbium avec des acides organiques. P. Spacu et Maria Mavrodin . . . 973

page

L'OBTENTION DE L'OXYDE DE MAGNÉSIUM

— Sur l'obtention de l'oxyde de magnésium à partir de la dolomite à l'aide du bioxyde de carbone en régime écument et de barbotage, Const. Gh. Macarovici et M. Străjescu 979

MATÉRIAUX LIANTS

— Zum Mechanismus der Bindemittelerhärtung, I. Teoreanu 329

POLAROGRAPHIE

— Les cobalti-molybdates. Étude polarographique et chromatographique. Al. Duca et T. Budiu . . 193

— La polarographie de la réaction d'aquatation de quelques ions complexes diacidotétrammino-Co-III. Radu Ralea, Gheorghe Burlacu et Diana Giurgiu 211

RÉSINES ÉCHANGEUSES D'IONS

— Intensification du processus de la dissolution de l'or dans les solutions cyanhydriques à l'aide des résines échangeuses d'ions. Sever Tătaru 995

— L'influence de certains ions sur l'adsorption de l'uranium par les résines échangeuses d'ions. S. Tătaru 1143

— Cation-exchange properties of charcoal and soil with special reference to fixation and transference of ammonium ions. I. Bhatnagar Mohan Vijay. 1231

SOLUBILITÉS

— La solubilité du sulfate de calcium ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) dans des solutions d'acide azotique, azotate de calcium et acide phosphorique. Candin Liteanu, Dan Macarovici et Doina Sîrbu. 323

CHIMIE ORGANIQUE

COMBINAISONS COMPLEXES

— Neue Komplexverbindungen der Pyrazolonreihe. IV. J. Dick und Ana Maurer. 633

COMPOSÉS AROMATIQUES

— Aromaticity. V. Stability of monocyclic aromatic compounds. A. T. Balaban and Z. Simon . . . 1059

COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES

— Heterocyclic organoboron compounds. III. Symmetry and coordination of spiranic substituted 3-hydroxy-2-propen-1-one, *o*-phenylene and *o*-vinylene borates. A. T. Balaban, C. N. Renţea, Maria Mocanu-Paraschiv and Elena Romaş 849

page

— Heterocyclic organoboron compounds. IV. Unichelated spiroborates prepared from 2-*n*-butoxy-1,3,2-benzodioxaborole and bidentate ligands. A. T. Balaban, C. N. Rențea and Maria Băcescu-Roman . 865

— Heterocyclic organoboron compounds. V. Novel 1,3,2-Dioxabora-azulene-2-spiro-2′-(1′,3′,2′-benzodioxaborole) (tropophenylene spiroborate) derivatives. A. T. Balaban 879

— Methylene bases of heterocycles. VII. 2-Acylmethylenebenzoselenazolines from 2-methylacetyl-amino-1-acylselenophenols. Viorica Deneș, Gh. Ciurdaru and Marcela Fărcășan 1045

ÉLECTROCHIMIE DES IONS DE CARBONIUM

— Electrochemistry of carbonium ions. I. Electrochemical oxidation of 1,5-diketones. Cristina Bratu and A. T. Balaban 1001

MACROMOLÉCULES

— Researches on acrylonitrile photopolymerization in the presence of some lanthanides. Martha Hrihorov, D. Feldman and Cr. Simionescu. 77

— L'influence des impuretés dans le monomère lors de la polymérisation stéréospécifique de l'isoprène. Elena Ceaușescu, Silvia Bittman, Victoria Fieroiu, Isabela Florescu et Cornelia Ivașcu 293

— Polyélectrolytes à base de polymères vinyle-aliphatiques. IV. Quelques caractéristiques physico-chimiques des échangeurs de cations polyènes-sulfoniques à base de chlorure de polyvinyle. A. Carpov, I. Poinescu, I. Scondac, G. V. Cotruț, F. Popescu et M. Dima 545

— Polyélectrolytes à base de polymères vinyle-aliphatiques. V. La structure des échangeurs de cations polyène-sulfoniques à base de chlorure de polyvinyle. M. Dima, I. Scondac, G. V. Cotruț, A. Carpov et I. Poinescu . . . 559

— Polyélectrolytes à base de polymères vinyle-aliphatiques. VI. Relations entre la structure et certaines caractéristiques des échangeurs de cations polyène-sulfoniques à base de chlorure de polyvinyle. I. Scondac, Ignat Poinescu, A. Carpov, G. V. Cotruț et M. Dima 659

— Sur la structure du polyacrylonitrile obtenu en solutions concentrées de chlorure stannique. R. Vasiliu et Profira Gospodaru 1137

MÉCANISME DE RÉACTION

— Le mécanisme de formation du complexe π ($PdCl_2$-éthylène) pendant l'oxydation de l'éthylène à l'acétaldéhyde. I. V. Nicolescu, Antoaneta Suceveanu et Cristina Fordea 605

RADICAUX LIBRES

— Free radicals of phenothiazine and related compounds. II. The influence of halogene atoms on the E.S.R.-spectra of halogenated phenothiazynil radicals. Cornel Bodea and Ioan Silberg 887

RÉACTIONS CATALYTIQUES

— Ethylation of benzene with alkylaluminium halides and alkyl halides catalysts. I. V. Nicolescu and Olga Șerban 515

— Promoted chromia-alumina catalysts. I. Acidity, extent of surface oxidation, magnetic susceptibility and the mechanism of n-octane dehydrocyclization. I. V. Nicolescu, Maria Gruia, A. Papia and Violeta Dumitrescu 523

RÉACTIONS ORGANIQUES

— Carbonium ion reactions. I. Ring expansions during solvolysis of the 9,10-Bis (hydroxymethyl)-9,10-dihydroanthracene ditosylate. Ecaterina Ciorănescu, Aurora Bucur, M. Banciu and C. D. Nenitzescu. 141

— Carbonium ion reactions. II. Reversible rearrangements of some derivatives of 1 :2,5 :6-dibenzocyclohepta-1,3,5-trienyl-7-methanol and 1 : 2,5 : 6-dibenzocycloöcta-1,3,5-triene-7-ol. Ecaterina Ciorănescu, Aurora Bucur, M. Elian, and C. D. Nenitzescu 149

— Carbonium ion reactions. III. Recombinations in ion pairs during some rearrangements in the dibenzocycloheptatrienyl-methyl and benzocycloöctatrienyl sistems. Eca-

page

terina Cioranescu, Aurora Bucur, M. Elian, M. Banciu, M. Voicu and C. D. Nenitzescu 161

— Carbonium ion reactions. IV. Reversible rearrangements in the dibenzobicyclo[2.2.2]octadiene and dibenzobicyclo[3.2.1]octadiene systems. Ecaterina Cioranescu, Angela Mihai, G. Mihai, M. Elian and C. D. Nenitzescu . . 175

— Über heteroorganische Verbindungen. XXII. Die Reaktion des O, O-Diäthylnatrium -dithiophosphates mit p-Chlorbenzolsulphynylchlorid. Lucreţia Almaşi und Andrei Hantz 287

— Notiz über die Reaktion des O,O-Diäthyl-natriumthiophosphites mit Schwefelkohlenstoff. Lucreţia Almaşi und Ladislau Paskucz . . 301

— On the isomerization of propylbenzenes with water-promoted aluminium chloride. D. Fărcaşiu 457

— Thiazole. XII. Nitrierungsreaktion in der Phenylthiazolreihe. Al. Silberg, A. Benkö und I. A. Panczel 617

— Quelques considérations sur le mécanisme de la réaction Lemstedt-Tănăsescu. Al. Silberg et Z. Frenkel 1035

— Cyclisations par l'intermédiaire de sels d'oxonium. A. Kirrmann et Lya Wartski-Froim 1277

— Réactions photochimiques. Réactions photochimiques dans la série des dérivés des o-nitro-benzylidène-acétals. XXI. L'acétalisation de l'o-nitro-benzaldéhyde par les 1 :2-o-isopropylidène-mioinositol, epiinositol et (—) inositol. Sorin Mager et Maria Ionescu . . 649

— Eliminierungsreaktionen aus 1,2-Dihalogenverbindungen. I. Eliminierungen von Brom und Bromwasserstoff aus 1,2-Dibromcycloalkanen. F. Badea, S. Roşca, I. G. Dinulescu, Margarete Avram und C. D. Nenitzescu 1201

SYNTHÈSES DANS LE DOMAINE DE LA BIOCHIMIE

— Partial syntheses of dehydrocarotenoids. III. Dehydro-carotenoids from lycopene and δ-carotene. Cornel Bodea, Virgil Tămaş and Gavril Neamţu 893

— Azlactones of the phenotiazine series. I. The azlactones of 3-formyl-10-methyl-phenotiazine and 3-formyl-10-methyl-phenotiazine-5,5-dioxide. C. Bodea, V. Fărcăşan and I. Oprean 1103

SYNTHÈSES ORGANIQUES

— Syntheses of tricyclic ketones containing a cyclopropane ring. Viorica Ioan, Margareta Popovici, Elena Moşanu, M. Elian and C. D. Nenitzescu 185

— Synthesis of 5-hydroxyindoles. I. Derivatives of 2-phenyl-5-hydroxyindole. Dan Răileanu and C. D. Nenitzescu 339

— Synthèse de dérivés fonctionnels marqués aux tritium du radical propyle. A. B. Susan et O. A. Reutov . 625

— Synthèses de polyamides par l'ouverture du cycle oxazolonique. Leonia Stoicescu-Crivăţ, G. Chiriac, Georgeta Caraculacu et I. Zugrăvescu 917

— Synthesis of pyridazine and benzopyridazine derivatives. III. Ion Zugrăvescu, Magda Petrovanu, Eugenia Rucinschi and Maria Caproşu 641

— Thiazole. XIII. Herstellung und Eigenschaften von 2-Halogen-4-halomethyl-thiazolen. Al. Silberg und Adriana Ursu 897

— Nouveaux composés à action parasympathicolythique dans la classe des esters carbamiques *ortho*-substitués. Al. Mavrodin, Cătălina Demetrescu, C. Chiriţă et Irina Predescu 1009

— Recherches dans la classe des uréthanes N-(diphenylsulfonyl)-o-alkylarylés. Synthèse de nouveaux composés cancérolytiques Al. Mavrodin, Cătălina Demetrescu et C. Chiriţă 1025

STEROÏDES

— Synthesis starting from hyodesoxycholic acid. Francisc Hodoşan, Alexandra Pop-Gocan and Nicolae Şerban 97

— Infrared absorption of the steroidal $\Delta^{3,5}$ dienic system in the region 400—1000 cm^{-1}. Francisc Hodoşan and Nicolae Şerban . . 467

STRUCTURE DES COMPOSÉS ORGANIQUES

— Über die Struktur der Benzalacetophenonsemicarbazone und

page

Thiosemicarbazone. S. Avramovici, I. Gabe und I. Zugrăvescu . 471

— Untersuchung des N-(2,4-dinytrophenyl)-pyridiniumchlorids. Maria Văgăonescu, G. Niac und Maria Ionescu 537

RADIOCHIMIE

— La radiolyse de l'acétylène en solution. II. L'action des radiations γ sur la solution aqueuse de l'acétylène ; l'influence des ions étrangers. Maria Fiti 377

— La radiolyse de l'acétylène en solution. III. L'action des radiations γ sur la solution aqueuse de l'acétylène ; le rôle de l'hydrogène et de l'oxygène dans les conditions dynamiques. Maria Fiti et Lucia Tudor 1151

— Sur l'obtention du ^{45}Ca de grande pureté. C. Chiotan et M. Szabo . . 673

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

16

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1968 OKT

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

VOINEA MARINESCU et collab., **Catecolaminele, Biologie — Patologie** (Les catécholamines), 1965, 473 p., 39 lei.

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală,** Partea I, **Fitochimie,** vol. I (Traité de biochimie végétale, Ière partie, Phytochimie), Ier vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 planches couleurs, 41 lei; IIe vol., 1965, 2009 p. + 1 pl., 56 lei.

KAZIMIERZ GUMIŃSKI, **Termodinamica proceselor ireversibile** (Thermodynamique des processus irréversibles), 1964, 135 p., 6,50 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), 1964, 578 p., 35 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et collab., **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 1960, 339 p., 16 lei (épuisé).

SILVIA IONESCU, **Reacții chimice induse de radiațiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂȘCUȚIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanțelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

C. D. NENIȚESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 1960, 96 p., 3,65 lei (épuisé).

G. A. RĂDULESCU, **Proprietățile țițeiurilor românești** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 1961, 357 p. + 9 pl., 19,20 lei (épuisé).

J. REICHEL, **Tehnologia coloranților antrachinonici** (Technologie des colorants anthraquinoniques), 1961, 440 p. + 3 pl., 21,50 lei (épuisé).

⁂ **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy, 24.–27. September 1961),** 1963, 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

I. P. „Informația" – c. 4420

43426

Lei 12.—